SÉRIE A, N° 3824
N° D'ORDRE :
4675

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques SAISON
Ingénieur E. N. S. I. C.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la phosphatation des métaux ferreux.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 27 MARS 1962 devant la Commission d'Examen

MM. CHAUDRON Président

WYART, TRILLAT } Examinateurs

SÉRIE A, N° 3824
N° D'ORDRE :
4675

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques SAISON
Ingénieur E. N. S. I. C.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la phosphatation des métaux ferreux.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le devant la Commission d'Examen

MM. CHAUDRON Président

WYART, TRILLAT } Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... ZAMANSKY

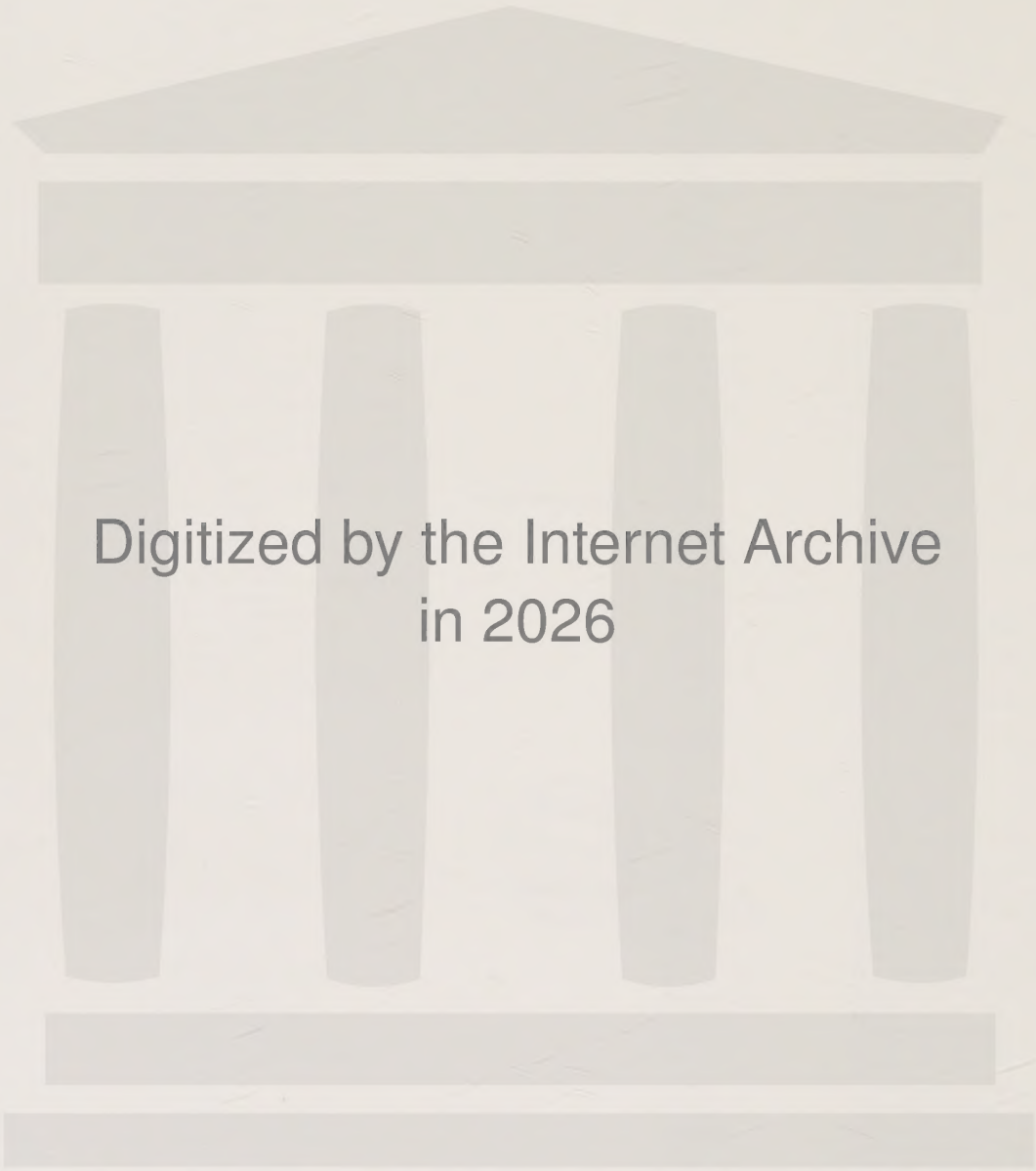
G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure
DE BROGLIE	T Théories physiques
PRENANT	T Anatomie et histol. comparés
PERES	T Mécanique des fluides et applications
BOURCART	T Géogr. physique et Géol. dynamique
PLANTEFOL	T Botanique
GRASSE	T Evolution des êtres organisés
PREVOST	T Chimie organique
BOULIGAND	T Analyse appliquée à la Géométrie
CHAUDRON	T Chimie appliquée
WYART	T Minéralogie et Cristallogr.
TEISSIER	T Zoologie
MANGENOT	T Biologie végétale (Orsay)
P. AUGER	T Physique quantique et relativité
MONNIER	T Physiologie des Fonctions
PIVETEAU	T Paléontologie
ROCARD	T Physique (E.N.S.)
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T Chimie Générale
FAVARD	T Géométrie supérieure
COULOMB	T Physique du Globe
Mlle COUSIN	T Biologie
CHRETIEN	T Chimie minérale
DRACH	T Zoologie
KASTLER	T Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T Génétique
RIVIERE	T Géologie (Orsay)
GAUTHERET	T Biologie (PCB)
R. LUCAS	T Recherches Physiques
A. THOMAS	T Biol. cellulaire
ARNULF	T Optique appliquée
M. MORAND	T Physique Enseignement
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides
DANJON	T Astronomie
PETIT	T Biologie maritime
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T Embryologie
EICHHORN	T Biologie végétale (P.C.B.)
DE CUGNAC	T Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique
THELLIER	T Physique du Globe
L'HERITIER	T Biologie Générale (Orsay)
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T Mécanique générale
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres
QUELET	T Chimie organique
CAGNIARD	T Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T Chimie macromolécul.
CUVILLIER	T Micropaléontologie
JUNG	T Pétrographie
TRILLAT	T Microscopie et diffract. électronique
WIEMANN	T Chimie organique et structurale
JACQUINOT	T Spectroscopie (Orsay)
VASSY	T Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T Théories physiques
PRUVOST	T Géologie
AMIEL	T Chimie des solides
HOCART	T Minéralogie et Cristallogr.
J.P. MATHIEU	T Recherches Physiques
COUTEAUX	T Biol. animale (PCB)
MAY	T Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T Théor. des fonctions et Topologie
FELDMANN	T Biol. végétale (P.C.B.)
GUINIER	T Physique des solides (Orsay)
JOST	T Physiologie comparée
FORTET	T Calcul des Probabilités
SCHWARTZ	T Calc. diff. et Intégr.
CHOUARD	T Physiologie végétale
MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.)
BRELOT	T Calcul différentiel
NORMANT	T Synthèse organique générale
BENARD	T Chimie (E.N.S.C.P.)
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)
DUGUE	T Statistiques mathém.
SOULAIRAC	T Psychophysiologie
ULRICH	T Physiologie végétale (E.N.S.)
MARECHAL	T Optique théorique et appliquée
KIRRMANN	T Théories chimiques
CHADEFAUD	T Botanique
Mlle LE BRETON	T Physiologie
SALEM	T Mathématiques générales
LELONG	T Mathématiques générales
DEVILLERS	T Anatomie et Histol. comparées
EHRESMANN	T Topologie algébrique
FRANÇON	T Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T Géogr. physique et Géologie dynamique
GODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T Calcul des Probabilités
ROCH	T Géologie
SCHATZMANN	T Astrophysique
TERMIER	T Paléontologie stratigraphique
ZAMANSKY	T Mathématiques générales
LENNUIER	T Physique (P.C.B.)
RIZET	T Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T Relativité
DIXMIER	T Mathématiques (MPC)
SOUCHAY	T Chimie (P.C.B.)
AIGRAIN	T Electrotechn. générale
BRUSSET	Chimie minérale
M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)

Mme CHAIX	T Chimie biologique
Mme HUREL-PY	Biol. vég. (P.C.B.)
PIAUX	T Chimie (S.P.C.N.)
BRUN	T Mécanique exper. des Fluides
LEDERER	T Chimie biologique
Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)
Mme LELONG	T Mathem. (E.N.S.)
BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T Physique (M.P.C.)
DUBOIS J.E.	T Chimie (M.P.C.)
LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.)
MICHEL André	T Chimie Minérale (Orsay)
OLMER	T Energétique G^le
ROUAULT	T Physique
GAUTHIER	T Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T Chimie Physique
BROSSEL	T Physique atomique
BUSER	Biologie animale (P.C.B.)
CAMUS	Biologie végétale (P.C.B.)
CASTAING	T Physique (Orsay)
CURIEN	T Minéralogie et cristallographie
MOYSE	T Physiol. Vég. (Orsay)
PANNETIER	T Chimie (Orsay)
POSSOMPES	T Biologie animale (P.C.B.)
PULLMANN	Chimie théorique
TEILLAC	T Physique nucléaire et radioactivité
TONNELAT	Biol. physico-chimique
VILLE	T Econométrie
WILLEMART	Chimie (P.C.B.)
DODE	T Chimie (Orsay)
FREYMANN	T Physique (S.P.C.N.)
GUINOCHET	T Biol. Vég. (Orsay)
ROLLET	T Chimie (P.C.B.)
Mlle JOSIEN	T Chimie (P.C.B.)
CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T Physique (Orsay)
DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
DENY	T Mathématiques générales (Orsay)
GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
LUCAS G.	T Géologique
ALLARD	T Chimie Physique
BERTHELOT	T Physique fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
BRICARD	T Météorologie
Mme ALBE-FESSARD	Psychophysiol.
FRIEDEL	Physique des Solides (Orsay)
M. JULIA	Chimie Organ. Structurale
LENDER	Biol. Animale (S.P.C.N.) (Orsay)
MAGAT	Physico-chimie des Rayonnements
Mlle QUINTIN	T Electrochimie
MONOD	T Biochimie cellulaire
BENOIT	T Physiologie animale (Orsay)
DE POSSEL	T Analyse numérique
CHARLOT	T Chimie analytique
HAISSINSKY	T Radiochimie
LEMEE	T Physiologie B.M.P.V. (Orsay)
GUERIN	T Chimie (Orsay)
CHATELET M.	Chimie (P.C.B.)
JEAN '	Physique (Orsay)
MATTLER	T Physique (Orsay)
MICHEL (Louis)	Physique théorique (Orsay)
RUMPF	Chimie (P.C.B.)
BERGERARD	Biol. Anim. (S.P.C.N.)(Orsay)
BERTEIN	Electronique (Orsay)
BOUISSIERES	Chimie des Radioéléments (Orsay)
Mme COUTURE	Thermodynamique et Mécanique Physique
ELLENBERGER	Géologie appliquée
FRANC	Biologie animale (P.C.B.)
SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay)
STOLKOWSKI	Physiologie animale (P.C.B.)
ACHER	Chimie Biologique (Orsay)
BAUDOIN	Biologie
BEAUMONT	Biologie animale
BLAMONT	Géophysique Ionosphère
BOURREAU	Biologie Végétale S.P.C.N. (Orsay)
CURIE D.	Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA	Géologie
FREON	Chimie Organique (Orsay)
HELLER	Physiologie végétale
TORTRAT	Calcul des Probabilités
CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN	T Physique (P.C.B.)
DAUDEL	Mécanique Ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique Nucléaire
Mlle FOURCROY	Biologie Végétale (S.P.C.N.)
BARRAUD	Physiologie Cellulaire
NOIROT	Evolution des êtres organisés
Mme FOURES-BRUHAT	T Mécan. Analytique et Mécanique céleste
Mlle VEIL	Physiologie Générale
LWOFF	T Microbiologie
SIESTRUNCK	T Mécanique physique et Expérimentale
LACOMBE	T Métallurgie (Orsay)
BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T Mécanique générale
LESIEUR	T Mathématiques M.P.C. (Orsay)
MAZET	T Mécanique générale (Orsay)

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Secrétaire général ..... R. POULLAIN

A mes parents


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538126_0030

A Monsieur Jean-Jacques TRILLAT,

Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA PHOSPHATATION DES MÉTAUX FERREUX

INTRODUCTION

Sous le nom de phosphatation, il est habituel de classer de nombreux procédés de traitement de surface aux appellations commerciales diverses : parkérisation, granodisation, bondérisation, alodinisation, waltérisation, etc. Malgré leur diversité apparente, tous utilisent des solutions aqueuses dont les constituants principaux sont l'acide phosphorique et des phosphates monométalliques : fer, zinc, manganèse, nickel, sodium, calcium. De plus, le cycle des opérations présente de nombreuses analogies : après une préparation de surface comportant toujours un dégraissage, souvent un décapage, les métaux à traiter : fer et aciers, zinc, aluminium sont mis en contact avec la solution de traitement soit par immersion (trempé) soit par aspersion (jet), à des températures variables entre 20° et 100 °C et pendant des temps également variables d'une minute à une heure. Le traitement se termine par des rinçages : eau et solution chromique très diluée et un séchage rapide à une température qui peut dépasser 100 °C.

Le résultat est un dépôt gris, plus ou moins sombre, poreux, souvent cristallin à l'œil dont le poids varie entre 0,5 et 20 g/m^2 (fig. 1 et 2, pl. I). Il confère à la surface des qualités remarquables qui expliquent les nombreuses applications et le grand succès commercial de ce type de procédés :

— protection contre la corrosion ;
— base d'accrochage pour les peintures et vernis ;
— rétention des produits gras et en particulier des lubrifiants ;
— accroissement de la capacité de déformation à froid du métal traité.

BUT DES RECHERCHES ENTREPRISES

Le point de départ de ce travail est une idée de M. le Professeur Trillat. Il s'agissait de suivre en continu la cinétique d'une réaction liquide solide grâce à la diffraction des rayons X. Ayant choisi la réaction de phosphatation, nous nous aperçumes très vite que les diagrammes de diffraction étaient en grande partie inexplicables. En effet, si la littérature technique sur le sujet est abondante (en 1958, E. C. Tinsley [1] a relevé plus de 500 brevets) elle est essentiellement technologique et les articles fondamentaux sont peu nombreux. Il nous fallut donc procéder à une véritable analyse de la statique du processus en utilisant les moyens du laboratoire de rayons X du C.N.R.S. : diffraction des rayons X, microscopie optique ; microscopie et diffraction électroniques. Les résultats de cette étude feront l'objet de la première partie de ce travail, la deuxième partie étant consacrée à l'examen des différentes méthodes de cinétique et à l'exposé des résultats de nos recherches.

Lors de l'identification des composés formés au cours du traitement, un doute sur la nature du précipité à chaud des solutions phosphatantes nous conduisit à étudier la déshydratation de l'orthophosphate trizincique tétrahydraté. Par la suite, ce point fut développé car ce phénomène est susceptible de se produire lors du séchage des couches de phosphatation et de la cuisson des revêtements organiques de finition. Ce sera l'objet de la troisième et dernière partie de notre travail.

1. — ETUDE STATIQUE DE LA REACTION DE PHOSPHATATION COMPOSITION DES COUCHES

Malgré leur nombre de plus en plus grand, les procédés de phosphatation se rattachent à deux grandes classes :

1°) la phosphatation proprement dite, cristalline ou amorphe, accélérée ou non, à la base de phosphates de métaux divalents dont le type est le zinc;

2°) la phosphatation passivante à base d'acide phosphorique ou de phosphates de métaux alcalins.

La plus importante de ces catégories est encore celle de la phosphatation proprement dite, dans laquelle les procédés au zinc occupent une place essentielle. Grâce à l'utilisation d'accélérateurs, la durée de traitement a pu être ramenée de une heure à quelques minutes et les températures de 95° à 20 °C. Ces accélérateurs sont en général des oxydants doux: nitrates, nitrites, chlorates qui agissent comme dépolarisants des piles locales créées par l'attaque acide du métal. Il a été prouvé récemment que leur rôle n'est pas aussi simple et qu'ils participent à la formation du revêtement [2]. Désireux d'atteindre le phénomène élémentaire du processus de la phosphatation, nous avons éliminé les accélérateurs de nos solutions, en choisissant, à l'exemple de nombreux auteurs, le zinc comme métal divalent.

C'est à ce type de procédé que nous allons appliquer les théories connues.

1.1. — Théories actuelles

Nous ne referons pas l'historique, même bref, de ces théories, ce travail ayant été fait en 1949 par J. B. Burbank [3]. Nous signalerons uniquement les travaux les plus marquants ainsi que les contributions plus récentes.

Les bains de phosphatation sont des solutions aqueuses diluées d'acide phosphorique et d'orthophosphate monozincique (composition moyenne : P_2O_5 : 1,3 % ; Zn O : 0,7 % ; OH_2 : 98 %).

Ces solutions sont le siège d'équilibres d'hydrolyse:

$$(PO_4H)_2Zn \rightleftharpoons PO_4HZn + PO_4H_3 \qquad (1)$$

$$3\,PO_4HZn \rightleftharpoons (PO_4)_2Zn_3 + PO_4H_3 \qquad (2)$$

qui sont gouvernés, à une température donnée, par les constantes réactionnelles K_1 et K_2 et les produits de solubilité des différents sels.

Deux remarques :

1°) il y a un excès d'acide phosphorique;

2°) le phosphate trizincique présente le phénomène de « solubilité inverse » c'est-à-dire qu'il est moins soluble à chaud qu'à froid.

Lorsque le bain est porté à la température de travail : 98 °C, il se produit une précipitation de phosphates insolubles blancs qui se manifeste, dès 80 °C, par l'apparition d'une myriade de petites paillettes brillantes au cœur de la solution. Le bain est dit « formé ».

1.1.1. — Traitement d'un échantillon de zinc

D'après les électro-chimistes, la surface d'un métal est composée de micro-anodes et de micro-cathodes.

Aux anodes locales, il y a attaque acide :

$$Zn^\circ \rightarrow Zn^{++} + 2\,(e)\,. \qquad (3)$$

tandis qu'aux cathodes locales, deux réactions sont possibles :

$$2H^+ + 2\,(e) \rightarrow H_2\,, \qquad \text{Machu [4]}, \qquad (4)$$

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,(e) \rightarrow 4\,OH^-, \text{ Müller-Hasner [5]} \qquad (5)$$

Il y a donc localement, consommation d'ions H^+ ou apparitions d'ions OH^- ce qui déplace les équilibres (1) et (2) vers la droite en entraînant une précipitation d'orthophosphates insolubles, localisée à la surface en traitement et plus précisément aux cathodes locales. Dans notre cas, le seul insoluble possible est l'orthophosphate tri-zincique car le phosphate di-acide de zinc n'est stable qu'en présence de la solution-mère (Travers et Perron [6], Salmon et Terrey [7]).

La réaction de phosphatation est donc la somme de deux réactions chimiques : attaque acide d'une part, déplacement d'équilibres d'hydrolyse d'autre part. Ce point est parfaitement illustré par les variations du pH de la solution lors de sa neutralisation par la soude (identité démontrée par L. O. Gilbert [8]). La figure 3 montre cette courbe dans deux cas:

— solution diluée d'acide phosphorique : courbe I;

— solution de phosphatation de même acidité totale : courbe II.

On remarque que la dissolution d'ions métalliques, a provoqué une augmentation du pH initial de la solution, un abaissement de l'« acidité libre » (par convention, elle correspond à la formation de PO_4H_2Na) et l'apparition d'une rupture de la continuité. C'est en ce point appelé P.I.P. par Gilbert (point of incipient précipitation) qu'apparaît le précipité de phosphate insoluble. La couche de phosphatation ne pourra se former que si le pH à l'interface métal-solution atteint ou dépasse la valeur du pH du P.I.P.

1.1.2. — Traitement d'un échantillon ferreux

Le processus réactionnel est identique. Les ions ferreux libérés par l'attaque acide s'accumulent dans la solution et participent aux équilibres d'hydrolyse sous forme de phosphates. Ils se retrouvent finalement dans le revêtement et les boues de traitement.

1.1.3. — Composition des couches

A part quelques hypothèses sur l'existence possible d'un phosphate basique de formule $(PO_4)_2Zn_3$,

$Zn(OH)_2$, tous les auteurs sont d'accord pour reconnaître que les ions zinciques se retrouvent dans le revêtement sous forme d'orthophosphate trizincique tétrahydraté (variété naturelle : hopéite) : $(PO_4)_2 Zn_3$, $4 OH_2$. A signaler, en outre, un résultat récent qui prouverait que les couches obtenues à chaud sont constituées d'une solution solide d'orthophosphate trizincique dihydraté dans le tétrahydrate [9].

Quant aux ions ferreux, bien que l'analyse chimique [10] et l'usage de radio-éléments [11] aient démontré leur existence dans la couche, il n'a pas été possible d'identifier le composé dans lequel ils sont introduits. Toutes les hypothèses ont été avancées : phosphate secondaire de fer ferreux, phosphate tertiaire de fer ferreux, phosphate basique de fer ferreux, phosphate ferrosoferrique, mais la plus vraisemblable semble être celle de Durer, Schmid et V. Schweinitz [12], confirmé récemment par Mc Garvey et Chamberlain [13]. Se basant sur le fait que les rayons X ne décèlent aucun composé ferreux et que les rayons ioniques de Fe^{++} et de Zn^{++} sont voisins dans la plupart de leurs composés [14], ils concluent à une solution solide de substitution des ions ferreux dans le phosphate trizincique qui provoque une modification des distances réticulaires trop faible pour être décelée par la diffraction des rayons X.

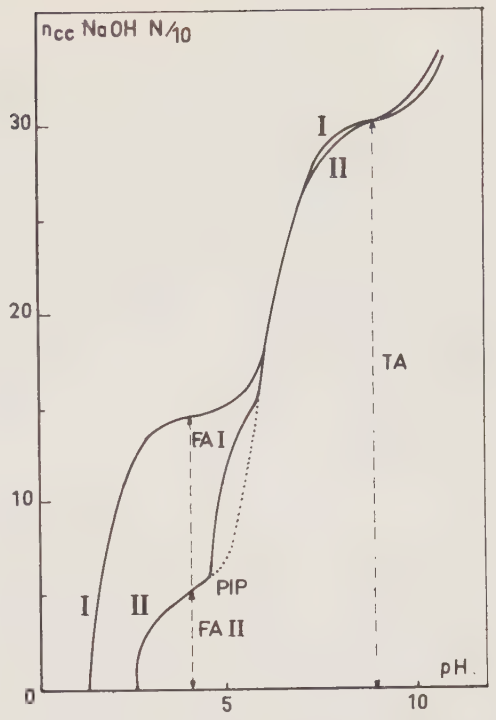


Fig. 3. — Courbes de neutralisation d'une solution phosphorique (I) et d'une solution de phosphatation (II).

1.2. — Essais préliminaires

1.2.1. — Méthode expérimentale

Les solutions de phosphatation, préparées à partir de concentrats liquides obtenus comme l'indique Tyvaert [10] ont la composition moyenne suivante : $P_2 O_5 = 1{,}5\ \%$; $Zn O = 0{,}65\ \%$; $H_2 O = 97{,}85\ \%$. Le contrôle de chaque bain s'effectue, après mise à température, par tracé au pH mètre de la courbe de neutralisation par une solution de soude décinormale (fig. 3, courbe II).

Les échantillons de fer Armco (pourcentages moyens d'impuretés :

$$0{,}020 < S < 0{,}025\ \% \ ;\ 0{,}01 < Mn < 0{,}02\ \% \ ;$$
$$0{,}01 < C < 0{,}02\ \% \ ;\ 0{,}003 < P < 0{,}008\ \% \ ;$$
$$Si < 0{,}01\ \% \ ;\ Cu < 0{,}09\ \%)$$

ou de zinc sont découpés dans une tôle de $20/10^e$ mm, sous forme de rectangles d'environ 40×20 mm et perforés dans un angle d'un trou d'accrochage de diamètre 2 mm. Ils subissent, avant traitement, une *préparation de surface* comportant un dégraissage au trichloréthylène par immersion et frotté ; un décapage soit mécanique jusqu'au papier émeri n° 240 soit chimique par immersion pendant 2 mn dans une solution d'acide chlorhydrique 23° Baumé diluée de moitié, à 70 °C, et enfin un dégraissage complet dans les vapeurs de trichloréthylène.

Le traitement s'effectuant au trempé, *l'appareillage* se compose simplement d'un ballon de deux litres, muni d'un réfrigérant à reflux et chauffé dans un bain-marie au glycol dont la température est maintenue constante par un système à thermomètre à contact réglable (constance du bain de glycol : $\pm$ 0,1 °C ; de la solution : $\pm$ 1 °C).

Les échantillons sont traités pendant une heure à 95 °C dans un bain de volume 1 500 cm^3 puis rincés à l'eau froide, à l'alcool et séchés à l'air comprimé.

Les observations ont été effectuées en diffraction de rayons X par plusieurs procédés : chambre photographique Debye-Scherrer normale pour la couche grattée ; chambre à émergence rasante de C. Legrand [15] et diffractomètre X (compteur Geiger-Muller et enregistrement graphique) pour les couches adhérentes au support. Nous avons utilisé surtout cette dernière méthode car elle est plus rapide, plus sensible et aussi précise bien que moins riche d'enseignements que la chambre à émergence rasante. Tous nos diagrammes ont été obtenus en radiation cobalt, monochromatisée par un cristal de quartz courbé (Johansson-Guinier).

Nous n'avons pas cherché à travailler avec la précision maximum du diffractomètre. L'erreur essentielle sur cet appareil provient de la détermination du zéro qui n'est pas repéré puisque l'enregistrement ne se fait que d'un seul côté. Dans ce but, nous avons utilisé des étalons secondaires : soit le quartz, soit l'aluminium en poudre, soit l'hopéite. D'autre part, la précision était limitée sur notre appareil par l'absence, à cette époque, de fentes de Soller. Suivant les cas, la précision évoluait entre 0,1 et 1 %.

1.2.2. — Résultats

1.2.2.1. — *Précipité de mise à température*

Il se présente sous la forme de paillettes transparentes qui, après broyage, donnent une poudre blanche, sèche au toucher. Son diagramme Debye-Scherrer photographique s'identifie à celui de l'hopéite, c'est-à-dire de l'orthophosphate trinzincique tétrahydraté. Par contre, le diagramme au diffractomètre montre une orientation sous l'effet du tassement dans la cupule porte-objet. Les plans (0. k. 0.) se placent parallèlement à la face de travail, d'où une augmentation très importante de l'intensité des raies d'indices (0. k. 0.) (les réflexions 0.k.0., k impair sont interdites par la structure de l'hopéite : groupe spatial Pn m a — D_{2h}^{6}). En outre, on observe quelques raies supplémentaires de faible intensité par rapport aux tables (A.S.T.M. 1 — 0939; 1 — 0940). Celles-ci ne peuvent s'expliquer par la présence du composé $Zn_3(PO4)_2$, $Zn(OH)_2$ ainsi qu'il l'a été supposé (le diagramme de la variété naturelle de ce composé : tarbuttite est connu). Par contre, l'hypothèse des auteurs tchèques [9] sur la présence de dihydrate pourrait convenir. Mais, contrairement à leurs affirmations, nous n'avons pas vu évoluer dans le temps (6 mois) les positions et les intensités relatives des raies de ces diagrammes. D'autre part, les conditions de déshydratation à l'air de l'hopéite, déterminées lors du travail exposé dans la troisième partie, rendent peu vraisemblables la transformation du tétrahydrate en dihydrate en solution aqueuse à 95 °C. Nous basant finalement sur le fait que les raies supplémentaires peuvent être indicées (Tableau I), nous avons conclu que le précipité de mise à température est bien de l'orthophosphate tétrahydré.

Tableau I

Hopéite		Phosphophyllite	
d Å	h.k.1.	d Å	h.k.1.
10,7	(1.0.0.)	—	
9,2	(1.1.0.)	9,2	(1.0.1.)
9,15	(0.2.0.)	8,9	(0.0.2.)
5,30	(2.0.0.)	—	
5,05	(2.1.0.)	—	
4,85	(0.1.1.)	—	
4,60	(2.2.0.)	4,57	(2.0.2.)
4,58	(0.4.0.)	4,45	(0.0.4.) (1.1.1.)
4,41	(1.1.1.) (0.2.1.)	—	
4,07	(1.2.1.)	—	
4,01	(2.3.0.)	—	
3,88	(0.3.1.)	—	
3,65	(2.0.1.) (1.3.1.)	3,67	(2.1.0.)
3,46	(2.4.0.) (1.5.0.)	3,63	(1.1.3.)
3,39	(2.2.1.) (0.4.1.)	3,39	(2.1.2.) (2.0.4.)
3,23	(2.4.1.)	3,36	(0.1.4.) (1.0.5.)
3,13	(2.3.1.)	—	
3,06	(3.3.0.)	—	
3,02	(2.5.0.)	—	
2,95	(0.5.1.)	—	
2,85	(2.4.1.) (1.5.1.)	2,84	(2.1.4.)
2,76	(3.2.1.)	2,82	(1.1.5.)
2,65	(4.0.0.) (2.6.0.)	2,65	(4.0.0.)
2,61	(3.3.1.) (0.6.1.)	2,62	(4.0.1.)
2,59	(2.5.1.)	2,61	(3.1.3.)
2,55	(4.2.0.) (3.5.0.)	2,59	(2.0.6.)
2,54	(1.7.0.) (1.6.1.)	2,55	(2.1.5.) (0.2.0.)
2,52	(0.0.2.)	2,53	(4.0.2.)
2,45	(3.4.1.) (1.0.2.)	—	
2,42	(0.2.2.) (1.1.2.)	2,45	(1.2.1.) (0.2.2.)
2,34	(2.6.1.) (4.1.1.)	2,30	(2.1.6.) (2.2.0.)
2,32	(0.3.2.)	2,29	(1.2.3.)
2,29	(0.8.0.)	2,22	(0.0.8.)
2,27	(2.0.2.) (3.5.1.) (1.3.2.)	—	
2,20	(2.2.2.) (0.4.2.)	—	
2,16-2,15	(1.4.2.) (1.5.0.)	—	
2,10	(2.8.0.) (3.6.1.)	2,06	(2.0.8.)
2,03	(3.1.2.) (2.4.2.) (1.5.2.)	2,00	(5.3.0.)
		1,99	(4.0.6.)
2,00	(3.2.2.) (4.6.0.)	—	
1,945	(3.3.2.)	—	
1,940	(0.6.2.) (2.8.1.)	1,932	(0.2.6.)
1,900	(2.9.0.)	1,920	(5.0.4.)
1,862	(4.6.1.)	1,910	(3.1.7.) (5.1.2.)
1,832	(0.10.0.)	1,900	(2.1.8.)
1,820	(4.0.2.) (2.6.2.)	1,835	(4.2.0.)
1,780	(2.9.1.) (6.0.10.)	1,820	(5.5.0.)
1,73-1,72	(4.8.0.) (2.10.0.) (5.5.1.) (0.10.1.)	1,780	(0.0.10.) (6.0.0.)
1,70-1,69	(1.10.1.) (0.8.2.) (4.4.2.)	—	
1,67-1,66	(6.0.1.) (1.8.2.) (0.1.3.) (3.9.1.) (6.1.1.) (4.8.1.)	—	
1,635-1,630	4.5.2.) (2.10.1) (1.2.3.) (3.10.0.)	—	
1,615	(4.9.0.) (0.3.3.) (5.1.2.) (3.7.2.) (2.8.2.) (6.3.1.)	—	
1,595	(2.03.) (1.3.3.) (6.5.0.) (2.1.3.) (2.11.0.)	—	
1,565	(5.7.1.) (1.9.2.) (4.6.2.)	1,565	(1.3.4.) (4.2.6.)
1,560	(1.11.1.) (5.8.0.) (1.4.3.)	1,554	(5.1.7.)
1,530	(5.4.2.)	1,545	(1.2.9.)
1,527	(0.12.0.)	1,520	(6.0.6.)
1,510	(1.12.0.) (2.4.3.) (1.5.3.) (4.10.0.)	1,483	(0.0.12)
1,480	(0.10.2.) (5.5.2.)	—	

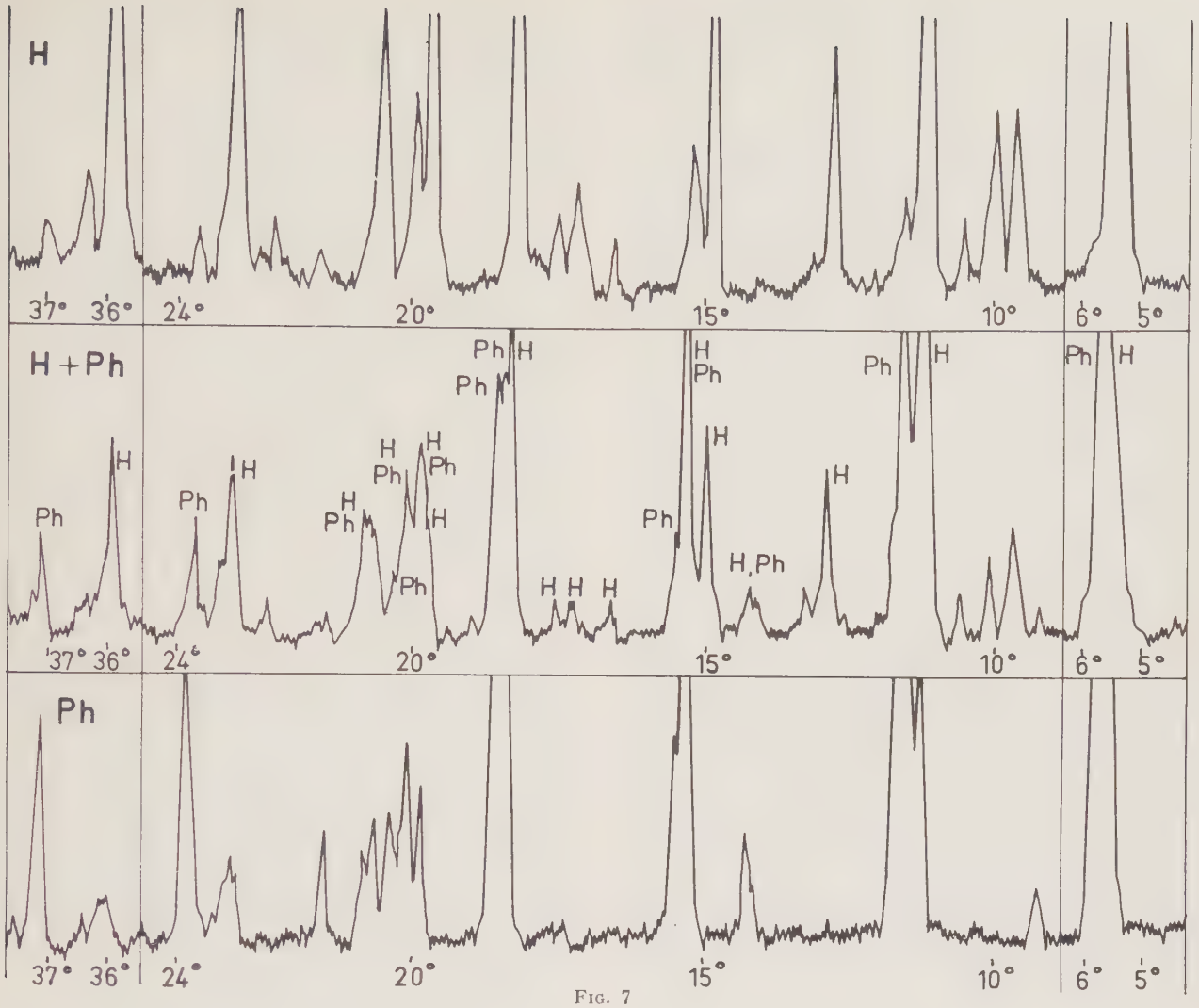


Fig. 7

1.2.2.2. — *Boues de traitement*

Lors de la phosphatation d'échantillons ferreux, un précipité se forme dans la masse de la solution et se dépose dans le fond de la cuve de traitement. Jaune et pâteux après quelques heures d'utilisation du bain, il devient peu à peu cristallin et rose (aspect de sable de mer, rose). Son diagramme correspond à celui de l'orthophosphate ferrique à deux molécules d'eau ; $P\,O_4\,Fe,\,2\,H_2\,O$, sous la forme de strengite. Au moins, une partie des ions ferreux libérés par l'attaque acide est donc passée dans la solution d'où une oxydation l'a précipitée sous forme de phosphate ferrique.

1.2.2.3. — *Couches de phosphatation*

Elles se présentent comme un enchevêtrement de cristaux de teinte gris plus ou moins sombre (fig. 1, 2, 4 et 5, pl. I). La taille des cristaux et l'aspect de la couche sont variables avec les conditions exactes de traitement et la préparation de surface du métal.

Existence et orientation de l'hopéite. — L'examen en diffraction X des couches obtenues en solutions neuves, soit avec la chambre à émergence rasante (cliché de la figure 6, planche I) soit au diffractiomètre (fig. 7) confirme l'existence d'hopéite et montre une orientation. En effet, l'intensité des raies d'indices (0.2 k. 0) est très fortement augmentée, ce qui signifie que les cristaux se sont déposés de façon à ce que l'axe $\vec{b}$ de la maille soit perpendiculaire au plan du support (diagramme H, figure 7). Ce point a été vérifié au spectrographe à cylindre tangent de J. J. Trillat (fig. 8, pl. II). Cependant, il n'y a pas de structure fibreuse ainsi que le montrent des diagrammes par transmission de couches déposées sur feuillard de faible épaisseur (15 μ) et des diagrammes par réflexion obtenues avec une chambre Debye-Scherrer garnie d'un film suffisamment haut pour obtenir la moitié des premiers anneaux. Il n'y a donc aucune relation entre la structure du dépôt et les orientations possibles du substrat métallique (de laminage par exem-

ple). Comme pour le précipité de mise à température, on retrouve quelques raies supplémentaires par rapport aux tables. Pour les mêmes raisons, nous concluons à l'existence de l'orthophosphate trizincique tétrahydraté seul.

Existence et orientation de la phosphophyllite. — Les couches de phosphatation déposées sur fer en solutions normales sont également composées d'hopéite orientée, mais au diagramme de ce composé vient s'ajouter un autre diagramme qui présente avec lui beaucoup d'analogie (diagramme (H + Ph), figure 7). En effet, chaque raie supplémentaire peut être associée à une raie d'hopéite et l'écart angulaire entre deux raies homologues croît avec l'angle de diffraction. Cette remarque fait penser à l'hypothèse de Durer sur l'existence d'une solution solide, hypothèse confirmée par le fait qu'aucun des composés définis prévus par les diagrammes d'équilibre P_2O_5 — Zn O — OH_2 et P_2O_5 — Fe O — OH_2 (diagrammes établis par J.B. Burbank [16]) ainsi que $(PO_4H_2)_3$ Fe [17] et PO_4 Fe, 2 OH_2 n'expliquent l'ensemble de ces raies supplémentaires. Mais le diagramme inconnu s'identifie à celui de la phosphophyllite $(PO_4)_2$ $(Zn, Fe)_3$; 4 OH_2 phosphate naturel mixte de fer et de zinc dont la structure cristallographique est voisine de celle de l'hopéite [18]. En adoptant à l'exemple de Strunz [19] une maille pseudo-orthorombique, on voit sur le tableau II que les caractéristiques de ces deux composés sont très voisines à la condition de faire correspondre l'axe $\vec{c}$ de la phosphophyllite à l'axe $\vec{b}$ de l'hopéite. Les tables ne fournissent pas le diagramme de ce nouveau composé. Pour obtenir l'identification complète, il a fallu calculer les distances réticulaires correspondant aux indices des raies d'hopéite (tableau I). L'accord entre le calcul et les mesures est satisfaisant. On retrouve également pour ce composé une orientation mais d'axe $\vec{c}$.

Les couches de phosphatation déposées sur fer en bains zinciques sont donc constituées d'un mélange d'hopéite et de phosphophyllite, ces deux composés présentant la même orientation planaire par rapport au support (axe $\vec{b}$ pour l'hopéite, axe $\vec{c}$ pour la phosphophyllite) ainsi que le montrent les diagrammes obtenus au diffractomètre.

Nature de la phosphophyllite. — L'examen d'échantillons ferreux divers, phophatés en bains zinciques en faisant varier les conditions de travail : nature du métal, préparation de surface, température, traitement industriel en bains accélérés ou non ne permet pas de déceler de variations dans les distances réticulaires de la phosphophyllite. Il est donc possible d'affirmer, à la précision de nos mesures, que ce phosphate mixte n'est pas une solution solide mais un composé défini ce qui infirme les résultats de Durer [12] et Mc Garvey [13]. L'examen comparatif des raies (0.12.0.) d'hopéite et (0.0.12) de phosphophyllite permet de mesurer les variations relatives du paramètre b de l'hopéite et du paramètre c de la phosphophyllite avec une précision relative de $0{,}5\,10^{-3}$ soit 10^{-3} Å.

Cependant, la formule centésimale de la phosphophyllite n'est pas connue. L'examen du tableau II permet d'en déduire une valeur approchée. On voit que partant d'hopéite, l'introduction d'ions ferreux provoque une contraction du volume de la maille. En admettant que les variations de ce volume dans les limites fournies par les compositions de l'hopéite et de la ludlamite [$(PO\,4)_2\,Fe_3$, 4 OH_2)] sont proportionnelles au nombre d'ions Zn^{++} ou Fe^{++}, sur 3 ions Zn^{++} $n = 3 \times (980\text{-}964)/(980\text{-}974)$ # 0,5 ont été remplacés par des ions Fe^{++}. En première approximation, la formule recherchée serait

$$(PO\,4)_2\,(Fe^{++}, Zn_5^{++})_{1/2},\ 4\,OH_2$$

Tableau II

Minéral	Hopéite	Phosphophyllite	Ludlamite
Formule	$(PO\,4)_2\,Zn_3$, 4 OH_2	$(PO\,4)_2\,(Zn^{++}, Fe^{++})_3$, 4 OH_2	$(PO\,4)_2\,Fe_3$, 4 OH_2
Système	Orthorombique	Monoclinique	Monoclinique
a_o (Å)	10,64 Å	10,62 Å	10,48 Å
b_o (Å)	18,32 Å	5,10 Å	4,63 Å
c_o (Å)	5,03 Å	17,80 Å	$9{,}16 = \frac{1}{2} \times 18{,}32$
β	90°	90° 28′	100° 36′
Z	4	4	2
U (Å^3)	980	964	$437 = \frac{1}{2} \times 874$

Z : nombre de molécules par maille ; U : Volume de la maille.

La valeur de ce résultat est limitée, non seulement par la méthode de calcul elle-même, mais aussi par le fait que, contrairement aux « Structure Reports » [20], certains auteurs admettent que la ludlamite contient d'autres cations que le fer : Mg^{++}; Mn^{++}.

Importance relative des quantités d'hopéite et de phosphophyllite
Conséquences sur le mécanisme

Les ions ferreux qui entrent dans la composition du revêtement peuvent provenir, soit de l'attaque acide du moment (ions naissants), soit de la solution, ces derniers ions, comme les ions zinciques, étant remplacés au fur et à mesure de leur disparition par diffusion de la masse de la solution vers la zone de précipitation. Au début de cette étude, nous avions émis l'hypothèse que, seuls les ions naissants étaient susceptibles de se substituer aux ions zinciques pour donner naissance à la phosphophyllite. Cette hypothèse avait été suggérée par le fait qu'ayant traité 40 échantillons les uns après les autres dans la même solution, la quantité de phosphophyllite n'était pas plus importante sur l'échantillon n° 40 que sur l'échantillon n° 1. De plus, un échantillon de fer et un échantillon de zinc traités simultanément dans cette solution usagée fournissaient l'un un diagramme mixte d'hopéite et de phosphophyllite; l'autre un diagramme pur d'hopéite; l'absence de fer dans le revêtement déposé sur zinc étant confirmé par la fluorescence X. Or, par la suite, cette hypothèse s'est révélée inexacte car des échantillons de zinc traités dans des solutions zinciques contenant beaucoup d'ions ferreux se recouvraient d'une couche mixte : hopéite et phosphophyllite. L'explication de notre erreur est simple : lors du traitement des 40 échantillons, le rapport $\frac{S}{V}$ étant faible, il y avait oxydation presque immédiate des ions ferreux mis en solution. Par suite, le bain usagé ne contenait guère plus d'ions ferreux que le bain neuf.

Cette hypothèse, bien qu'inexacte, a au moins l'avantage de montrer que les quantités relatives d'hopéite et de phosphophyllite sont sous la dépendance de deux facteurs essentiels :

1°) *la vitesse d'attaque acide* qui modifie les quantités d'ions ferreux. Dans un bain accéléré, il y aura localement des rapports $\frac{Fe^{++}}{Zn^{++}}$ plus forts qu'en bains non accélérés, donc, tous les autres facteurs étant identiques, une quantité plus grande de phosphophyllite;

2°) *la vitesse de diffusion* à partir de la masse de solution vers les zones de précipitation qui modifie la quantité d'ions zinciques et partiellement celle des ions ferreux. Une expérience très simple montre l'importance de ce phénomène. Deux échantillons ferreux sont traités simultanément, l'un des deux ayant été auparavant recouvert de papier à cigarettes qui constitue un obstacle mécanique à la diffusion. Les poids de couches obtenues sont voisins mais le dépôt sur l'échantillon recouvert de papier à cigarette est constitué uniquement de phosphophyllite alors que sur l'échantillon normal, on trouve de l'hopéite contenant un peu de phosphophyllite. Cette expérience prouve que, localement, on peut atteindre des concentrations en ions ferreux très importantes qui suffisent à provoquer un dépassement du P.I.P. On peut en conclure que des procédés de phosphatation au pinceau (constructions métalliques, coques de navires) qui utilisent non des solutions mais des gels fourniront des dépôts riches en phosphophyllite.

Remarque. — Il peut sembler étonnant qu'avant nous, aucun auteur n'ait vu de raies supplémentaires dans le diagramme des couches phosphatées. Une première raison est que la plupart des expérimentateurs ont phosphaté en laboratoire dans des bains neufs dont ils n'avaient pas augmenté artificiellement la teneur en fer. Or, cette précaution est utile car elle permet de renforcer l'intensité des raies de phosphophyllite. Cependant une quantité trop grande d'ions ferreux n'est pas intéressante car le diagramme obtenu est uniquement celui de la phosphophyllite qui peut être confondu avec celui de l'hopéite (cas de Mc Garvey et Chamberlain [13]. Enfin, l'usage du diffractomètre est indispensable. L'écart angulaire entre les raies (0.2.0.) d'hopéite et (0.0.2.) de phosphophyllite ainsi qu'entre les raies (1.1.5.) et (1.5.1) n'est que de 9′ exprimé en demi-angle de diffraction : θ pour la radiation Co K_α. Pour les raies d'orientation d'ordre plus élevé, il est plus grand mais il y a ambigüité. Celle-ci est illustrée par la figure 9 qui montre pour un échantillon *a* de zinc et un échantillon *b* de fer phosphatés en bain zincique neuf, la fraction du diagramme voisine de la raie (0.4.0.) d'hopéite. On voit que la raie (0.0.4.) de phosphophyllite vient presque se superposer à la raie (1.1.1.) (0.2.1.)

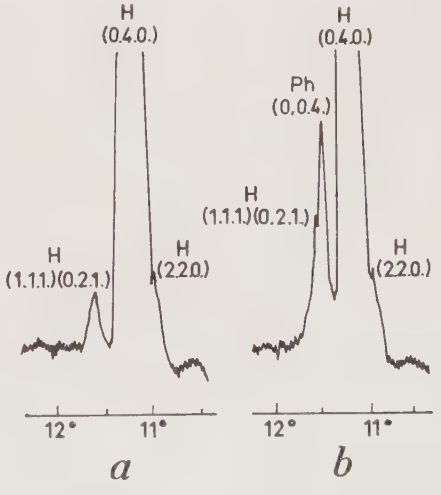


Fig. 9. — Diffractomètre X : diagramme d'une couche de phosphatation zincique.
a : échantillon de zinc.
b : échantillon de fer.

d'hopéite. Seul le diffractomètre fournit un profil de raie suffisamment précis pour que ces dernières raies soient décelées (écart angulaire pour Co K_α : 7′, degrés θ). Toutes ces raisons expliquent pourquoi des auteurs comme J. B. Burbank [16], ainsi que Mc Garvey et Chamberlain [13] ont identifié uniquement l'hopéite.

1.3. — **Généralisation des résultats**

L'hopéite et la phosphophyllite sont des poudres blanches; or, la teinte des couches de phosphatation va du gris au noir suivant l'état des bains et le genre de traitement. Il est difficile d'admettre que des composés blancs donnent naissance à une couche sombre. D'autre part, dès les premières minutes de traitement en bain non accéléré, la surface ferreuse se recouvre d'une couche bleu sombre alors que le nombre de cristaux est encore très faible. Ces deux remarques conduisent à penser qu'il doit y avoir, momentanément, à proximité de la surface, une concentration en ions ferreux telle qu'elle provoque la précipitation de phosphates plus riches en fer que la phosphophyllite. Cette hypothèse est confirmée par des observations en microscopie optique. En solutions riches en ion ferreux, on voit apparaître au début du traitement des dépôts d'aspect non cristallin sur les joints de grain et les stries de décapages alors qu'en bains neufs de très jolis cristaux parallépipédiques se déposent au hasard. Elle est justifiée par le fait que la phosphatation est un phénomène dynamique : l'égalité des concentrations n'est pas réalisée continuellement. Les caractéristiques de la solution ne sont pas celles de la couche à l'interface métal-solution.

S'il y a des composés plus riches en fer, ils passent inaperçus lors de l'examen en diffraction X soit parce qu'ils sont amorphes, soit parce qu'ils sont en quantité trop faible. Nous avons essayé d'augmenter cette quantité en renforçant artificiellement la teneur en fer des bains.

1.3.1. — Principe de l'étude. Détails expérimentaux

Soit une solution de phosphatation à concentration en ions métalliques constante dans laquelle on fait varier le rapport Fe^{++}/Zn^{++}. Pour un rapport nul, cas d'une solution neuve et échantillon de zinc, la couche est constituée uniquement d'hopéite. Lorsque Fe^{++}/Zn^{++} croît, on assiste à une formation simultanée d'hopéite et de phosphophyllite jusqu'à une valeur limite. Au-delà de cette valeur, on devrait avoir de la phosphophyllite et un phosphate plus riche en fer. Nous avons préparé un concentrat de phosphatation contenant uniquement des ions ferreux par attaque phosphorique d'échantillon de fer pur (P_2O_5 : 30 % ; FeO : 12 % ; OH_2 : 58 %). Il se forme une liqueur verte et un précipité gris constitué d'une pâte blanche et de grains noirs très durs. L'examen en diffraction X montre que ce précipité est cristallin mais il n'a pas été possible de l'identifier soit à un phosphate ferreux, soit au phosphate mono ou tri-ferrique. Il est probable qu'il y a eu formation d'un phosphate basique dont les tables ne fournissent pas le diagramme. Après filtration, le concentrat ferreux est conservé à l'abri de l'air dans un flacon taré à col étroit. L'expérience prouve qu'en l'absence d'hydrazine, il est possible de conserver une telle liqueur sans oxydation pendant plus d'une semaine (contrôle au ferrocyanure de K et au sulfocyanure).

Les solutions de phosphatation sont préparées au moment de l'emploi par dilution d'un mélange des deux concentrats : zincique et ferreux. Les quantités d'ions métalliques sont obtenues par dosage : chromatométrie pour Fe^{++} (indicateur : diphénylamine S) acidimétrie pour Zn^{++} (par l'intermédiaire de $PO_4\,Zn\,NH_4$).

1.3.2. — Couches de phosphatation

Après polissage mécanique (240), des échantillons ont été phosphatés par la méthode indiquée au paragraphe 1.2. dans cinq solutions pour lesquelles la concentration molaire en ions métalliques restait voisine de 0,008. Le rapport des concentrations molaires Fe^{++}/Zn^{++} était de 0 pour la solution S_1; 0,19 pour S_2; 0,68 pour S_3; 2,1 pour S_4; ∞ pour S_5 (absence d'ions Zn^{++}, $(Fe^{++}) = 0{,}0075$).

La couche obtenue, gris souris et d'aspect cristallin pour S_1, s'assombrit progressivement. Pour S_5, elle est noire et on ne trouve aucune trace de cristaux. L'observation au diffractomètre X montre que (fig. 8) :

— la couche fournie par S_1 est constituée d'hopéite et d'un peu de phosphophyllite;

— la couche fournie par S_2 est constituée d'un mélange d'hopéite et de phosphophyllite;

— les couches fournies par S_3 et S_4 ne comprennent apparemment que de la phosphophyllite;

— la couche fournie par S_5 ne donne pas de diagramme.

Ces résultats démontrent qu'il existe une limite dans la valeur du rapport Fe^{++}/Zn^{++} au delà de laquelle il n'y a plus de précipitation d'hopéite et que cette limite est située entre 0,19 et 0,68 (rapport de concentrations molaires). Cependant, ils ne fournissent pas la nature exacte du composé supplémentaire qui précipite avec la phosphophyllite. Un diadramme Debye-Scherrer photographique de la couche de S_5 arrachée au biodène montre que ce composé est, au moins en partie, cristallisé. La position des raies ne peut être déterminée avec beaucoup de précision car il y a un fond de diffusion assez intense (un diagramme de la couche simplement grattée fournit des intensités encore plus faibles). Le tableau III fournit la position approximative des raies.

Tableau III

d Å	d Å	d Å	d Å
8,7	3,04	2,32	1,865
4,27	2,99	2,22	1,845
3,90	2,73	2,09	1,675
3,63	2,53	1,99	1,550

On n'y trouve aucun phosphate ferreux ou ferrique dont on connaît le diagramme.

1.3.3. — Etude des précipités de neutralisation

Puisque les couches de phosphatation ne permettent pas d'identifier le composé inconnu par manque d'intensité des diagrammes, nous nous sommes adressés aux précipités de neutralisation des solutions précédentes.

La neutralisation a été obtenue à froid, sans agitation, par une solution de soude décinormale jusqu'au pH de 5 environ.

Pour S_1 et S_2, le précipité est blanc ou blanc jaunâtre, sec au toucher. Pour S_3, S_4 et S_5, il est blanchâtre aux premiers instants de la neutralisation, mais il verdit très rapidement. A la filtration, on trouve une pâte verte, mélange de grains vert sombre très fins et de grains blancs plus gros. L'examen au diffractomètre des précipités humides confirme l'existence d'hopéite seule pour S_1, d'hopéite et de phosphophyllite pour S_2. Mais pour S_3 et S_4, on voit apparaître à côté de la phosphophyllite un halo amorphe, relativement intense dont le maximum se situe vers 3 Å. Ce halo subsiste seul pour S_5.

Lors du séchage (durée 10 à 12 heures) la teinte des précipités S_3, S_4, S_5 s'éclaircit, surtout en surface. Le contact avec l'air provoque donc une transformation, vraisemblablement une oxydation. Ceci est confirmé par la réaction au ferrocyanure beaucoup plus intense pour la couche superficielle que pour la couche interne. On ne retrouve plus de grains blancs dans la masse du précipité. Au diffractomètre X, l'examen du précipité S_5 montre une diminution de l'intensité du halo amorphe (qui demeure cependant), *l'apparition du diagramme de la vivianite :* $(POH)_2 Fe_3$, $8\,OH_2$ et de quelques raies supplémentaires qui doublent ou triplent les raies importantes de vivianite.

Ce résultat rappelle ceux de Donovan, Scott et Shreir [21] sur la composition des couches déposées sur fer lors de l'attaque par l'acide phosphorique (solutions 1, 2 ou 4 M). Ils trouvent, par analyse chimique, qu'après 24 heures, la couche est constituée d'un mélange de trois phosphates : 50 % de phosphate primaire ferreux; 45 % de phosphate tertiaire ferreux (vivianite) et 5 % de phosphate tertiaire ferrique (strengite). Au cours du temps, la quantité de strengite reste constante, mais le phosphate primaire se transforme progressivement en vivianite. Pour expliquer ces résultats, ils supposent la formation initiale d'un mélange de phosphates primaire et secondaire, ce dernier s'hydrolysant en phosphate primaire et tertiaire. L'oxydation est limitée rapidement par divers facteurs dont les produits d'oxydation eux-mêmes qui gênent la diffusion de l'oxygène : la réaction $2\,Fe^{3+} + Fe \rightarrow 3\,Fe^{++}$ et le processus de dépolarisation qui consomme de l'oxygène.

Bien que nos conditions diffèrent de celles de Donovan par la concentration d'acide phosphorique : au moins 7 % de P_2O_5 pour Donovan; 1,5 % pour nous et le fait qu'ils observent une couche déposée sur fer, nous observons tous deux la présence de vivianite. Ce dernier phosphate étant bleu, il est possible que le précipité blanc des premiers instants de la neutralisation soit un mélange de phosphates primaire et secondaire qui subit immédiatement l'hydrolyse en primaire et tertiaire. Le diagramme de diffraction s'expliquerait alors en attribuant le halo amorphe au phosphate primaire; le diagramme de la vivianite n'apparaissant pas à l'état humide car les raies, faibles en raison d'une densité de matière peu élevée, sont noyées dans un fond de diffusion important.

En faisant varier les conditions de neutralisation: sous agitation, filtration immédiate ou non; ébullition avec filtration immédiate, ébullition avec filtration après trois jours de repos, le halo amorphe ne subit aucune modification.

Toutes ces raisons font que nous ne pouvons retenir la présence de phosphates primaire et tertiaire de fer ferreux que comme une hypothèse à vérifier.

Remarque. — Nous avons essayé de déterminer la composition de la phosphophyllite par l'étude des précipités de neutralisation. On trouve que pour des rapports Fe^{++}/Zn^{++} voisin de 0,25, la phosphophyllite est à peu près le seul composé formé. La précision est limitée par une précipitation simultanée de phosphophyllite, d'hopéite et du composé ferreux vert qui peut être attribuée à une hétérogénéité lors de la neutralisation. Une précipitation plus homogène donc plus lente et sous agitation ne fournit pas de meilleur résultat car l'oxydation survient rapidement dans un tel milieu dilué.

1.3.4. — Etude des précipités a chaud

Nous avons vu au chapitre précédent que la mise à température d'une solution de phosphatation zincique s'accompagnait d'une précipitation d'hopéite. Cette précipitation se produit également pour les solutions ferreuses (il serait dû d'après Salmon et Terrey [22] à un abaissement du degré d'ionisation de l'acide phosphorique à chaud). Nous avons examiné le précipité à chaud de S_5 afin d'étayer l'hypothèse précédente.

La littérature [23] ne fournit aucun renseignement sur ce précipité car nous sommes à concentration trop faible : $P_2O_5 = 1{,}5\ \%$; $FeO = 0{,}5\ \%$. Le risque d'oxydation a arrêté les auteurs qui étudiaient des diagrammes ternaires : $FeO - P_2O_5 - OH_2$ ou $Fe_2O_3 - P_2O_5 - OH_2$ mais pas le diagramme quaternaire : $FeO - Fe_2O_3 - P_2O_5 - OH_2$.

Après quelques minutes de chauffage, à 90-95 °C, le précipité obtenu est gris verdâtre à l'état pâteux, gris bleu une fois sec. Son diagramme de diffraction X à l'état sec est constitué d'un halo amorphe accompagné de quelques raies mal formées et peu intenses.

Après quelques heures de chauffage (de 2 à 6 heures) l'aspect est identique mais aux rayons X, le halo est disparu. Il demeure un diagramme, identique à celui du précipité de l'attaque phosphorique de FeO et que nous ne sommes pas parvenus à identifier. Il est reporté sur le tableau IV.

Tableau IV

d Å	I	d Å	I	d Å	I
7,20	6	4,12	15	2,95	21
6,55	30	4,00	15	2,78	82
5,55	28	3,70	10	2,56	25
4,92	53	3,60	38	2,53	30
4,68	62	3,34	18	2,43	10
4,58	25	3,10	35	2,35	10
4,36	100	2,99	26	2,12	16
				2,00	18

Après un chauffage prolongé (minimum : 4 jours), le précipité obtenu est plus vert, il le demeure à l'état sec. Le diagramme de diffraction X est assez complexe. On y retrouve : le composé précédent, un peu de strengite et une grande quantité de *rockbridgeite :* (phosphate basique de fer ferreux et de fer ferrique : $Fe^{++}\,Fe_4^{+++}\,(PO_4)_3\,(OH)_5$). Ce résultat n'intéresse plus la composition des couches mais renseigne sur la nature des boues de phosphatation. Dans le cas de bains travaillant beaucoup, l'apport d'ions ferreux est très rapide et avant la formation de strengite (§ 1.2.2.2.), il doit y avoir des termes intermédiaires : rockbridgeite et vraisemblablement son homologue zincique : rockbridgeite zincique.

Par contre, la composition des couches est intéressée par le précipité obtenu au bout de deux heures de chauffage. Nous obtenons enfin un précipité entièrement cristallin à l'inverse des précipités de neutralisation. Ce résultat est peut-être le fruit d'une oxydation mais cette oxydation est susceptible de se produire également lors des phosphatations non accélérées. Puisqu'un chauffage plus long conduit encore à un composé mixte $Fe^{++} - Fe^{+++}$, le composé inconnu peut être soit un phosphate ferreux soit un phosphate mixte mais certainement pas un phosphate purement ferrique.

Ainsi, les trois méthodes d'étude que nous avons essayées : couches de phosphatation, précipités de neutralisation, précipités à chaud, nous ont conduit à des résultats différents. Il ne nous reste plus qu'un espoir d'obtenir un résultat certain. C'est l'étude en diffraction électronique des couches de phosphatation en bains ferreux qui se sont révélées cristallines en diffraction X photographique.

1.3.5. — Examen en diffraction électronique

Les diagrammes par réflexion étant difficilement exploitables, nous avons travaillé par transmission sur les couches arrachées au biodène. Après vaporisation de carbone, le biodène est dissous par l'acétone et les couches recueillies sur grilles. Les diagrammes ont été obtenus soit par transmission normale au diffracteur Trub-Tauber, soit par microdiffraction au microscope japonais J M T_4.

Pour les couches obtenues en bains purement ferreux, le prèmier résultat est la présence de quantités importantes d'oxyde de fer : $Fe_2O_3\,\gamma$ ou Fe_3O_4, la diffraction électronique ne permet pas de préciser. Cette présence n'est pas étonnante car $Fe_2O_3\,\gamma$ intervient souvent pour expliquer les phénomènes de passivité : U. R. Evans [24] et certains électro-chimistes admettent sa présence dans les cas de phosphatation oxydante [25]. La deuxième est l'existence d'un autre composé dont on obtient tantôt le diagramme polycristallin tantôt un diagramme monocristallin à symétrie hexagonale. La figure 10 montre le diagramme polycristallin de ce composé, obtenu par transmission normale ; la figure 11 le diagramme monocristallin superposé au diagramme de $Fe_2O_3\,\gamma$, obtenu en micro-diffraction. Ses raies se placent aux distances réticulaires suivantes : 4,47 Å ; 2,58 Å ; 2,24 Å ; 1,69 Å ; 1,52 Å ; 1,30 Å ; 1,24 Å. Ici encore pas d'identification possible. De plus, ce diagramme ne ressemble à aucun des précédents mais il n'y a pas lieu de s'en étonner. Il est possible et même probable que, comme pour l'hopéite, il y ait eu déshydratation dans le vide de l'appareil. Nous aurions alors affaire à un composé moins hydraté que le phosphate à identifier.

1.3.6. — Exploitation des divers résultats

Les différentes méthodes d'étude utilisées conduisent apparemment à des résultats très divers. Pour en permettre l'exploitation, nous les avons rassemblés dans le tableau V.

Si on examine le diagramme obtenu en diffraction X photo (tableau III) en tenant compte de la présence de $Fe_2O_3\,\gamma$, on voit que le reste des raies pourrait correspondre à un mélange de phosphates pri-

Tableau V

Produit étudié	*Moyen d'étude*	*Résultats*
Couche de phosphatation zincique	Diffraction X : diffractomètre	— Hopéite orientée. — Phosphophyllite orientée.
Couche de phosphatation ferreuse	Diffraction X : Debye-Scherrer photographique	— Composé inconnu : en quantité faible ou en partie amorphe.
Précipité de neutralisation: solution ferreuse	Diffraction X : diffractomètre	— Vivianite + peut-être phosphate primaire ferreux (par analogie aux résultats de Donovan).
Précipité à chaud : solution ferreuse:	Diffraction X : diffractomètre	— Composé inconnu, non entièrement ferrique, identique au précipité de $PO_4H_3 + FeO$.
Couche de phosphatation ferreuse	Diffraction électronique	— Oxyde de fer + composé inconnu, vraisemblablement résultat d'une déshydratation.

maire et tertiaire de fer ferreux (identification imparfaite, cependant). Ainsi les couches obtenues en bains ferreux seraient constituées d'un mélange de $Fe_2O_3\,\gamma$ et de phosphates primaire et tertiaire de fer ferreux. Cette hypothèse expliquerait les résultats de la diffraction X photo, ceux de l'étude des précipités de neutralisation et même les résultats en diffraction électronique car on peut supposer une transformation primaire en tertiaire (à l'exemple de Donovan) suivie d'une déshydratation de la vivianite dans le vide du diffracteur vers des composés tels la ludlamite : $(PO_4)_2\,Fe_3,\ 4\,OH_2$; la phosphoferrite : $(PO_4)_2\,Fe_3,\ 3\,OH_2$.

Une autre fait vient à l'appui de cette thèse. La diffraction électronique montre que les couches de passivation, obtenues industriellement au jet à partir de solutions de phosphate monosodique ont la même composition que les couches précédentes. Or, un échantillon ferreux traité à froid, pendant 40 heures, dans une solution à 15 g/l de $PO_4H_2Na,\ 2\,OH_2$ se recouvre de vivianite et de $Fe_2O_3\,\gamma$ (diffraction X). Ainsi qu'on le verra dans le paragraphe suivant, le mode de traitement : jet ou trempé ne modifie pas la nature des composés formés dans le cas de la phosphatation classique. On peut penser qu'il en est de même dans ce cas de phosphatation passivante; ce qui amène à la conclusion que les composés ferreux recherchés sont composés au moins de vivianite et de $Fe_2O_3\,\gamma$. Pour le dernier composé, nous pensons qu'il s'identifie au phosphate primaire ferreux sans avoir de preuve bien sûre de son existence. Les quantités respectives d'oxyde et de phosphate peuvent être extraites d'un travail de Eisler et Doss [26] qui ont étudié en radio-chimie les couches obtenues sur fer en solution phosphorique pure et en solution sodique. On voit que, quelle que soit la formule attribuée au phosphate, il représente à peine 40 % en poids de la couche.

1.3.7. — Composition de la couche initiale Conséquences

Nous avons signalé, au début de ce chapitre, que, dès les premières minutes de traitement en bain classique non accéléré, le métal se recouvrait d'une couche bleutée. L'examen de cette couche, arrachée au biodène, montre une composition identique à celles des deux sortes de couches déjà examinées : bains purement ferreux et bains sodiques au jet.

Les conséquences de cette identité sont importantes.

1° Les couches obtenues en bains zinciques sont composées non seulement d'hopéite et de phosphophyllite orientées mais aussi d'un mélange de composés ferreux ou ferriques comprenant au moins $Fe_2O_3\,\gamma$ et $(PO_4)_2\,Fe_3,\ 8\,OH_2$, responsable de la couleur grise des couches.

2° Ces composés se forment dès les premières minutes de traitement, ce qui démontre qu'il y a momentanément à proximité de la surface un excès considérable d'ions ferreux.

3° Tous les procédés de phosphatation, qu'ils soient dits passivants ou classiques, sont caractérisés par la formation d'un film de passivation constitué d'un mélange de $Fe_2O_3\,\gamma$ et de phosphates de fer. Le pouvoir protecteur des couches cristallines, même des plus épaisses mises au point spécialement comme revêtement anti-corrosion, serait donc d'abord le résultat d'une passivation auquel vient s'ajouter la protection due au recouvrement mécanique de la surface par les cristaux lamellaires d'hopéite et de phosphophyllite.

L'existence de cette sous-couche ferreuse avait déjà été supposée par Tyvaert [10]. Elle est visible sous les cristaux transparents d'hopéite par observation en microscopie optique.

1.3.8. — Cas des couches industrielles

Nous avons eu l'occasion d'examiner des éprouvettes traitées industriellement par différents procédés zinciques accélérés. Quel que soit l'accélérateur: NO_3^-, ClO_3^-; NO_2^-; quelle que soit la température: 85°, 65° ou 25 °C; quel que soit le procédé : jet ou trempé, on retrouve toujours de l'hopéite et de la phosphophyllite orientées, en proportion variable. La couleur grise de ces couches est l'indice de la présence de $Fe_2O_3\,\gamma$ et des phosphates ferreux. Le résultat obtenu se généralise donc à tous les cas de phosphatation zincique.

1.4. — Conclusions générales de l'étude statique

1.4.1. — Les couches de phosphatation zincique, accélérées ou non, sont constituées d'un mélange de :

— orthophosphate trizincique tétrahydraté ou hopéite : $(PO_4)\,Zn_3,\,4\,OH_2$, dont les cristaux sont orientés par rapport au support;

— orthophosphate mixte de fer et de zinc tétrahydraté ou phosphophyllite $(PO_4)_2\,(Zn_5^{++},\,Fe^{++})_{1/2},\,4\,OH_2$, dont les cristaux sont orientés par rapport au support;

— oxyde de fer : $Fe_2O_3\,\gamma$ ou Fe_3O_4;

— phosphates de fer, comprenant au moins de la vivianite $(PO_4)_2\,Fe_3,\,8\,OH_2$ et vraisemblablement de l'orthophosphate primaire ferreux d'hydraté :

$$(PO_4\,H_2)_2\,Fe,\;2\,OH_2.$$

1.4.2. — L'oxyde de fer et les phosphates de fer sont les constituants uniques des couches obtenues en bains ferreux et en bains sodiques.

1.4.3. — L'existence de tels composés dans les couches classiques montre l'importance du caractère dynamique de la phosphatation. Les notions statiques de concentration, de pH de P.I.P., etc., ne sont utilisables qu'associées aux notions dynamiques de vitesse d'attaque acide et de vitesse de diffusion des ions.

Ces résultats sont rassemblés sur la figure 12, valable dans le cas de bains non accélérés.

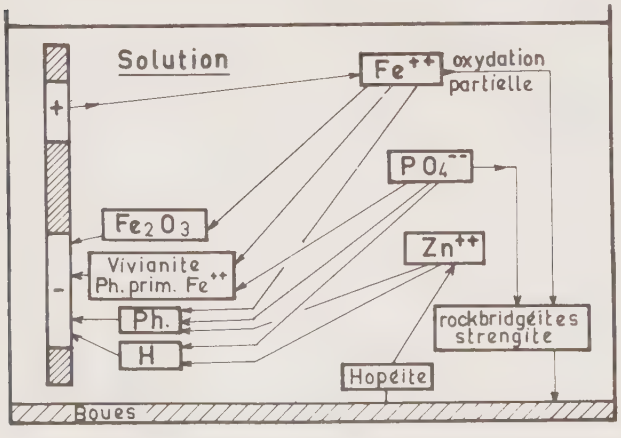


Fig. 12. — Schéma d'un processus de phosphatation.

Une première conséquence a déjà été énoncée. C'est la mise en évidence, par des constitutions de couches partiellement identiques, *du caractère commun de la protection anti-corrosion* des différents procédés de phosphatation.

Une autre conséquence découle de l'orientation des cristaux d'hopéite et de phosphophyllite par rapport au support. Elle concerne *l'adhérence entre couche et support*. Il est habituel d'écrire que cette adhérence est due en grande partie à la pénétration de la couche dans le métal par les joints de grain. Dans cette hypothèse ,il serait logique d'admettre qu'une meilleure adhérence est obtenue en bains très acides car les joints de grain y sont plus profondément gravés. Or, l'expérience prouve qu'il n'en est rien. De plus, l'examen de la littérature montre qu'il n'existe qu'un seul et unique cliché à l'appui de cette thèse. Nous avons observé, en microscopie optique, les coupes de différentes surfaces traitées, obtenues après vernissage au polyester, enrobage classique et polissage. La figure 2, planche I, montre la coupe d'une couche obtenue au laboratoire en bain non accéléré après polissage de la surface jusqu'au papier 240. On voit que les joints de grain ne sont pas spécialement gravés. A la suite de ces essais, nous pensons que l'adhérence trouve son explication dans la disposition particulière des cristaux d'hopéite et de phosphophyllite sur le support. La connaissance de la position des atomes dans la maille de ces composés permettrait certainement de confirmer ce point. Dans une couche de phosphatation, tous les cristaux ne se déposent pas rigoureusement sur leurs plans (o.k.o.). On peut observer en microscopie optique toutes sortes d'orientation et en particulier, nous avons vu des paillettes dressées sur leur face (1.0.0.). La qualité de l'adhérence serait alors directement en rapport avec le pourcentage de cristallites orientés, valeur mesurable par exemple par détermination du domaine angulaire de réflexion pour une raie d'orientation donnée (réalisable aisément sur le diffractomètre par déplacement en rotation du porte objet autour de la position : angle d'incidence = angle d'émergence, avec un faisceau X monochromatisé et la fente-compteur largement ouverte).

Enfin, une dernière conséquence est illustrée par la figure 13.

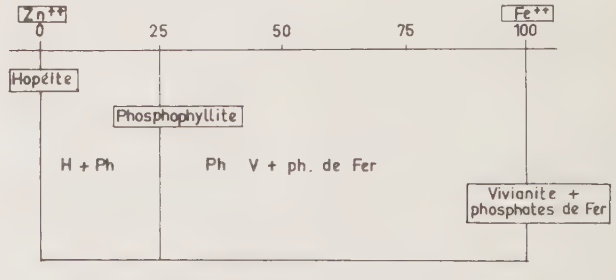


Fig. 13. — Diagramme d'équilibre P_2O_5 — Zn O — Fe O — OH_2. Composés obtenus pour [Fe O] + [Zn O] = 0,008.

— *Dans le système quaternaire* $P_2O_5 — ZnO — FeO — OH_2$, pour une concentration en P_2O_5 voisine de 1,5 % et une concentration molaire en ions métalliques constante et égale à 0,008, on trouve, à 95 °C, les composés suivants : hopéite, phosphophyllite et phosphates ferreux comprenant au moins la vivianite $(PO_4)_2 Fe_3, 8OH_2$.

2. — ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE PHOSPHATATION

La cinétique de la réaction de phosphatation a déjà été étudiée par deux méthodes différentes : la méthode pondérale et la méthode électrochimique de Machu.

La méthode pondérale est simple. On traite pendant des temps progressivement croissants un certain nombre d'éprouvettes supposées identiques à la suite de quoi la couche déposée est dissoute soit par une solution de soude à 10 %, soit par une solution d'« acide chromique » à 20 %. Les échantillons ayant été pesés avant et après le traitement ainsi qu'après la dissolution, on obtient par différence le poids de dépôt et le poids de métal consommé. Les résultats montrent que la couche se forme très rapidement et qu'ensuite, elle subit des dissolutions suivies de reprécipitations. Cette méthode a l'avantage de ne pas réclamer d'appareillage compliqué et de fournir le poids de métal consommé. Mais elle utilise des échantillons différents et sa précision est limitée car les variations de poids sont faibles : dans certains cas, quelques milligrammes pour des éprouvettes de plusieurs dizaines de grammes. Les derniers auteurs qui ont utilisé cette méthode ont conclu que le métal était presque remis à nu au bout d'un certain temps de traitement [27]. En fait, il semble que ces chercheurs aient oublié de tenir compte du poids de métal consommé.

La deuxième méthode, appelée méthode des pores de Muller-Machu, utilise la passivation du fer dans les solutions de sulfate de sodium [28]. Une éprouvette phosphatée, immergée dans un tel bain, se passivera en un temps plus ou moins long, fonction simple de la surface libre ou surface anodique. La mesure de ce temps, pour toute une série d'éprouvettes phosphatées en des temps progressivement croissants permet de déterminer les variations de la surface libre en fonction du temps. Grâce à une hypothèse sur la valeur de la surface cathodique initiale, on en déduit la surface occupée par la couche. Machu a tracé ainsi les courbes de cinétique d'un très grand nombre de solutions. Il trouve que, dans le cas de bains non accélérés, la vitesse de formation de la couche varie proportionnellement à la surface anodique (S de la forme $1 — e^{-\alpha t}$) mais qu'il n'en est plus de même avec des accélérateurs. Cette méthode est très élégante; malheureusement, elle présente l'inconvénient d'utiliser des échantillons différents et surtout de ne représenter que la réaction en surface et non en épaisseur : Machu ne voit pas les dissolutions et reprécipitations annoncées par les autres auteurs.

Par suite, une méthode basée sur la diffraction des rayons X nous semblait intéressante car c'est un mode de contrôle non destructif, susceptible en outre de fournir des renseignements sur chacun des constituants de la couche.

2.1. — Principe de la méthode

Soit un échantillon plan, recouvert d'une couche d'épaisseur x, constitué d'un dépôt homogène d'une substance micro-cristallisée ne présentant aucune orientation, dont la taille de grain est suffisamment petite pour que les phénomènes d'extinction n'interviennent pas.

La théorie [29, 30] nous dit que l'intensité diffractée par l'échantillon pour une raie (h.k.l.) d'angle de Bragg θ, s'exprime au diffractomètre par la formule suivante :

$$I_x = \frac{I_0}{2\mu\rho}\left(1 — e^{-\frac{2\mu\rho}{\sin\theta}x}\right)$$

où μ est le coefficient massique d'absorption de l'échantillon, ρ sa masse spécifique et I_0 l'intensité incidente.

Pour $x = 0$, I_x est nulle; pour x augmentant indéfiniment I_x tend vers $\frac{I_0}{2\mu\rho}$. On pose généralement $I_\infty = \frac{I_0}{2\mu\rho}$ d'où :

$$\frac{I_x}{I_\infty} = 1 — e^{-\frac{2\mu\rho}{\sin\theta}x}$$

La figure 14 montre les variations de cette fonction dans le cas des raies (0.4.0.) et (2.4.1.) (1.5.1.) d'un dépôt d'hopéite, observé au diffractomètre en rayonnement de Cobalt : Co Kα. On remarque que :

— l'intensité observée est une fonction croissante de l'épaisseur;

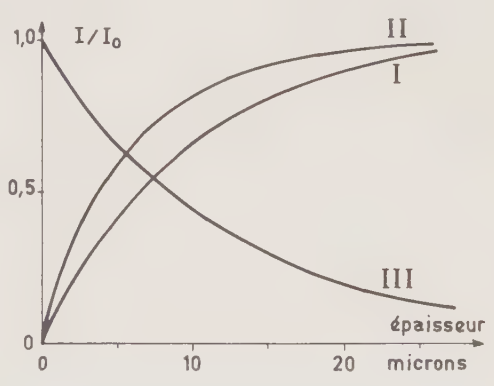


FIG. 14. — Variations de l'intensité de raies de diffraction X en fonction de l'épaisseur du dépôt.
I : raie (0.4.0.) d'hopéite, II : raie (2.4.1.) (1.5.1.) d'hopéite, III : raie (1.1.0.) du support ferreux.

— pratiquement, cette intensité tend très vite vers une limite. Si l'on se fixe un rapport $\frac{I_x}{I_\infty} = \frac{9}{10}$, au delà duquel la précision relative des mesures d'intensité devient faible, on trouve une épaisseur limite de 12,5 μ pour la raie (0.4.0.); de 20 μ pour la raie (2.4.1.) (1.5.1.) pour un dépôt d'hopéite de densité théorique. En fait, les couches sont toujours poreuses et leur densité apparente est bien plus faible, ce qui nous assure une zone de travail éloignée des conditions limites;

— la détermination de l'épaisseur donc de la masse du dépôt nécessite la connaissance de I_∞.

Cette figure fournit également les variations d'intensité de la raie (1.1.0.) du fer lorsqu'un échantillon plan de ce métal est recouvert d'un dépôt d'hopéite dont l'épaisseur varie. C'est là un autre moyen d'atteindre la masse du dépôt.

En résumé, on peut dire qu'en l'absence de tout phénomène perturbateur : orientation, effet de grain, hétérogénéité, il est théoriquement possible de suivre la cinétique de la formation d'un dépôt cristallin, en observant les variations d'intensité d'une raie caractéristique du composé formé. Nous savons que nous ne sommes pas dans ce cas car les couches de phosphatation sont orientées mais on peut espérer que le pourcentage de cristallites orientés restera le même tout au long du traitement. Ainsi l'allure de la courbe observée représentera le phénomène lui-même.

2.2. — **Réalisation pratique**

2.2.1. — Méthodes

La première idée qui vient à l'esprit consiste à transposer les deux méthodes déjà citées en remplaçant la balance ou le montage de Machu par le diffractomètre. On trace ainsi une *courbe de cinétique par points* tout en utilisant le même échantillon.

Or, sur un diffractomètre, il est possible de mesurer instantanément l'intensité totale d'une raie de diffraction, à la condition de bloquer le compteur sur le sommet de cette raie en ouvrant suffisamment la fente d'entrée; par suite, il était tentant de mettre au point une *méthode d'observation en continu;* c'était là l'idée de M. le Professeur Trillat. Ce procédé a déjà été utilisé par différents auteurs, tels Heal et Mykura [31], pour suivre des cinétiques à l'état solide, mais jamais à notre connaissance pour observer la formation de dépôts.

2.2.2. — Appareillage

Il fallait donc réaliser la phosphatation de l'échantillon en cours d'observation sur le goniomètre du diffractomètre. Heureusement, l'appareil C.G.R. dont nous disposions était équipé d'un goniomètre Berthold à plateau horizontal de grand rayon (25 cm) dont le porte-objet est facilement accessible.

Nous avons vu que la phosphatation s'effectue habituellement, soit par immersion, soit par aspersion. Ces deux procédés ont dû être éliminés, le premier à cause d'une absorption beaucoup trop grande du rayonnement X dans la solution; le second, pour la difficulté pratique de réaliser une aspersion homogène et constante sur toute la surface en observation. Finalement, nous nous sommes arrêté à un *procédé par ruissellement* qui, tout en laissant un film très mince sur l'échantillon, permet un renouvellement incessant de la solution. Un calcul préliminaire nous avait montré que l'absorption autorisée pour l'obtention de raies d'intensité convenable correspondait à une épaisseur liquide de 0,1 mm (facteur de réduction : 5,4 pour $\theta = 11°$; 2,8 pour $\theta = 18°$). Ceci semblait réalisable pratiquement.

Les figures 15 et 16 représentent l'appareillage de circulation thermostatée mis au point après de nom-

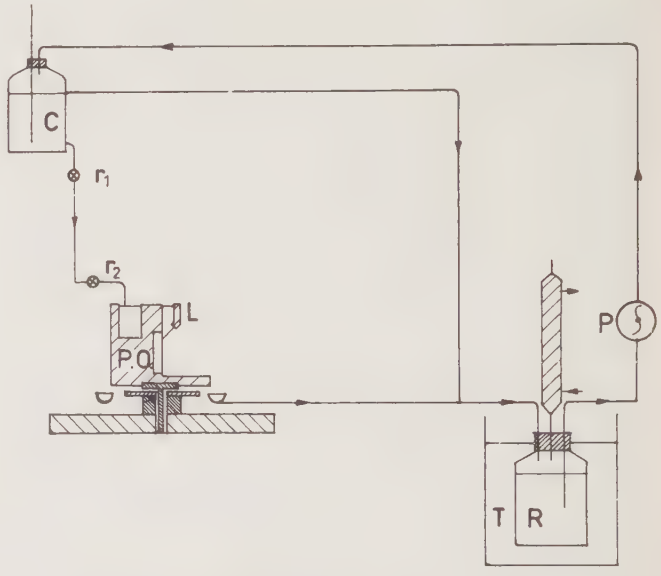


Fig. 15. — Schéma de l'appareillage de circulation thermostatée.

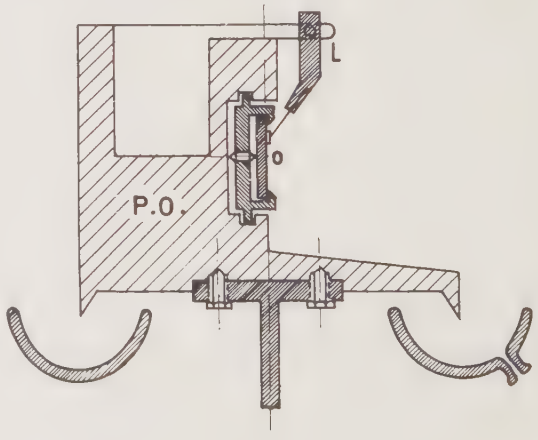


Fig. 17. — Coupe du porte-objet.

breux essais et réalisé avec l'aide de MM. H. Gervais et L. Deschamps. Il comporte tout d'abord un réservoir de solution (R) maintenue à température constante par un thermostat (T). De là, la solution chaude est amenée, par l'intermédiaire d'une pompe P, dans une cuve à niveau constant (C) qui régularise le débit. Elle descend ensuite par gravité dans le réservoir du porte-objet d'où elle se déverse par trop-plein sur l'échantillon sous la forme d'un film liquide dont l'épaisseur est réglée par une lame L qui s'appuie sur la surface en traitement par l'intermédiaire de cales en verre. Après usage, la solution est recueillie dans un récepteur torique d'où elle est acheminée vers le réservoir chauffé R. Un robinet r_1 permet de régler le débit liquide qui arrive sur le porte-objet. Etant donné le caractère corrosif des solutions étudiées, les récipients sont en verre et la pompe, le porte-objet et la tuyauterie en teflon. D'autre part, toute l'installation est soigneusement calorifugée à la laine de verre. Pour une température maximum au thermostat de 98 °C ± 0,1 °C, la température atteinte par l'objet est voisine de 80 °C ± 0,5 °C. La figure 17 représente une coupe du porte-objet.

L'usage d'un tel appareillage nécessite quelques précautions; en particulier tout débordement du récepteur torique (dont le volume est faible pour des raisons d'encombrement) entraîne la mise hors service du goniomètre par claquage de la gaîne isolante du conducteur haute-tension qui alimente le compteur (1 500 volts).

2.2.3. — Utilisation pratique

Pour que la courbe fournie par l'enregistreur ait une signification, il faut que, pendant toute la durée de l'opération, l'intensité du rayonnement X incident et l'épaisseur de la couche liquide soient constantes.

Sur le diffractomètre C.G.R., la régulation est assurée par une cellule photo-résistante, placée à l'entrée du monochromateur .En exceptant les réglages capricieux et certains décrochages (augmentation brutale de l'intensité débitée par le tube avec chute de la haute-tension) dûs vraisemblablement au fait que la cellule n'est sensible qu'à une énergie totale de rayonnement, on vérifie, en se plaçant sur le sommet d'une raie que la constance est réalisée à ± 3 %.

Par contre, de grosses difficultés apparaissent pour la constance d'épaisseur du film liquide. Une partie d'entre elles ont été éliminées en rendant le teflon mouillable par dorure et en utilisant une lame L en verre. Cependant, il n'a pas été possible d'obtenir une épaisseur constante inférieure à 0,2 mm, malgré une amélioration du mouillage de l'objet par l'addition de mouillants à la solution (Ekapon, acide butylphosphorique à 2,5 °/₀₀). Dans ces conditions, l'intensité des raies est divisée par 28,5 à 11° et par 8 à 18° θ. L'observation n'est plus possible avec notre montage (monochromatique Co K α).

L'utilisation d'un rayonnement filtré augmente considérablement l'intensité des raies mais elle augmente également la diffusion. Pour la retrancher, il nous aurait fallu disposer d'un autre enregistreur que celui dont est équipé le diffractomètre C.G.R.

Par transmission, à travers un échantillon métallique mince (par exemple, feuillard de 25 μ); l'absorption totale est faible mais l'intensité des raies est affaiblie par le montage lui-même.

D'autre part, l'utilisation d'un compteur à scintillation n'apporte pas la solution.

En définitive, cette méthode en continu n'a pas pu être utilisée dans notre cas particulier. Néanmoins, le montage réalisé nous a permis de phosphater avec des solutions accélérées dans des conditions que nous supposons voisines de celles du jet. Il restait donc à notre disposition une méthode de cinétique par points, la phosphatation ayant lieu soit au trempé (montage décrit dans la première partie) soit avec l'appareillage ci-dessus. Les résultats décrits ci-dessous ne feront pas la distinction entre ces deux procédés.

2.2.4. — Méthode discontinue

Le processus expérimental est identique soit à celui déjà décrit dans la première partie, soit à celui de la méthode continue avec cette seule différence que la phosphatation est interrompue de temps en temps pour permettre l'observation en diffraction X. Des essais préliminaires avaient fourni des courbes dont l'allure générale correspondait à celle des autres auteurs mais leur utilisation posait le problème de la valeur de la méthode. Est-ce que les interruptions modifient le cours de la réaction ? Autrement dit, est-ce que deux échantillons dont la phosphatation subit des interruptions, toutes les 5 minutes pour l'un, toutes les 10 minutes pour l'autre par exemple, fournissent d'une part des courbes identiques entre elles, et d'autre part un poids de couche identique à celui d'un échantillon phosphaté normalement ?

Dès que nous avons pu définir des conditions de travail permettant d'assurer la reproductibilité des résultats, la vérification a été faite et a fourni une réponse positive.

Mais cette reproductibilité n'a pu être obtenue qu'en tenant compte, lors des opérations préliminaires, des précautions suivantes :

1° le choix d'une tôle dont la surface ne présente ni d'accidents de profil, ni de traces de rouille;

2° avant tout décapage, un dégraissage par frotté dans le trichloréthylène jusqu'à ce que la surface ne laisse plus de traces noires sur le chiffon (très important);

3° l'utilisation pour le décapage mécanique d'un papier émeri séché quelques minutes à 60 °C;

4° un dégraissage final aux vapeurs de trichloréthylène.

D'autres précautions, telles l'agitation du bain pendant le traitement et le recuit du métal sous vide (10^{-3} mm Hg; 6 h à 900 °C) pour éliminer l'oxygène occlus lors de la décarburation n'avaient apporté aucune amélioration.

Le caractère impératif des précautions que nous venons de citer, s'explique par le fait que pour obtenir des raies de même intensité, il faut, non seulement un poids de couche identique mais aussi des grosseurs de grain et un pourcentage de cristallites orientés voisin.

2.3. — **Résultats**

Nous avons vu que le diagramme de diffraction des couches comportait à la fois des raies d'orientation dont les indices sont de la forme (0.2k.0) et des raies normales sur lesquelles l'orientation n'a qu'un effet secondaire. En général, l'observation a porté sur la raie d'orientation (0.4.0.) et la raie normale (2.4.1.) (1.5.1.).

2.3.1. — Caractères généraux de la réaction

La figure 18 représente les variations d'intensité des deux raies précédentes et de la raie (1.1.0.) de fer. De cette dernière courbe, on a déduit les variations d'épaisseur du dépôt en supposant que sa densité est égale à la densité théorique de l'hopéite.

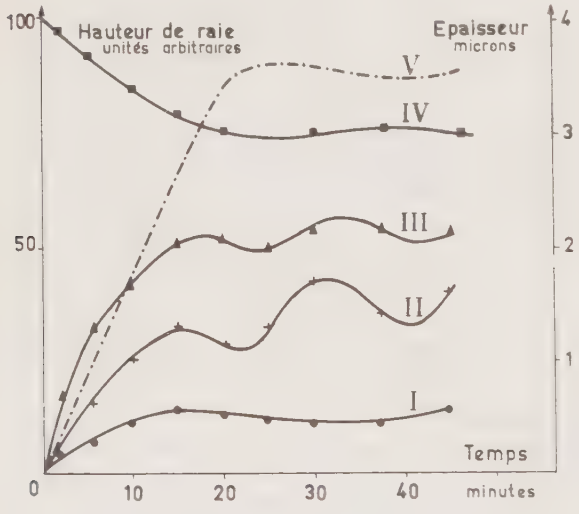


Fig. 18. — Courbes-types de cinétique :
I : raie (0.0.4.) de phosphophyllite.
II : raie (2.4.1.) d'hopéite.
III : raie (0.4.0.) d'hopéite.
IV : raie (1.1.0.) du support ferreux.
V : épaisseur, déduite de la raie (1.1.0.) du fer.

L'allure générale obtenue avec les deux raies d'hopéite est identique à celle déjà tracée par les autres auteurs avec la méthode pondérale. On remarque une période de construction de la couche, assez courte par rapport à la durée totale du traitement, suivie de cycles de dissolutions et reprécipitations. Ce résultat s'explique par le fait que la réaction se limite elle-même en protégeant la surface à attaquer par une couche de phosphate. Mais suivant l'agressivité du bain et l'état de surface de l'échantillon, l'état d'équilibre peut être dépassé d'où une redissolution de la couche. Les courbes oscillent autour d'une position moyenne qui doit correspondre aux résultats de Machu, c'est-à-dire aux variations de la surface libre de l'échantillon. Avec une solution neuve et un échantillon décapé avec un émeri grossier, les vagues sont plus nombreuses et leur amplitude plus importante. Par contre, des solutions usagées et des échantillons très finement polis fournissent des courbes régulières qui ressemblent aux courbes de Machu.

A part l'amplitude des oscillations, les courbes fournies par les deux raies d'hopéite sont assez voisines. Par contre, l'allure de la courbe pour la raie (1.1.0.) de fer est un peu différente; ceci doit s'expliquer par une sensibilité moins grande de cette méthode d'examen. On pourrait évidemment invoquer l'influence de la taille des grains sur les raies d'hopéite. Nous ne pensons pas que ce facteur puisse être retenu puisque les variations observées s'expliquent aisément. Par contre, ce facteur, au même titre que l'orientation des couches, nous empêche de tirer des conclusions quantitatives.

Une autre constatation concerne l'évolution des raies de phosphophyllite. On remarque que le premier maximum est toujours atteint avant celui de l'hopéite, ce qui démontre que les conditions propres à la précipitation de ce phosphate mixte sont réalisées dès le début de la réaction.

2.3.2. — Microscopie optique

L'expérience industrielle prouve que, pour obtenir des résultats satisfaisants, la durée du traitement en bains non accélérés est voisine d'une heure. Or, le poids normal de la couche semble pratiquement atteint au plus tard au bout de 20 minutes. Que se passe-t-il pendant les quarante minutes restantes ? Jimeno et Arevalo [25] ont répondu récemment à cette question en montrant que cette période correspondait à une réorganisation cristalline.

Avant de connaître ce résultat, nous avions procédé à une étude simultanée en diffraction X et en microscopie optique. Pour une courbe de cinétique voisine de celle de la figure 18, on observe pendant les dix premières minutes, une croissance de cristaux qui recouvrent peu à peu toute la surface. L'aspect obtenu est celui de la figure 19 (pl. III). Puis, il y a redissolution de la couche par dépolissage et fragmentation des cristaux et non par disparition de certains d'entre eux comme l'affirment Jimeno et Arevalo. Cette affirmation est illustrée par la comparaison des figures 19 et 20, planche III, qui représentent la même zone après 10 minutes et 35 minutes

de traitement. Donc, ce qui semblait à première vue un excès de traitement correspond en fait à une égalisation de la taille des cristaux.

Pour l'usage industriel, on sait qu'il est préférable que les couches de phosphatation soient composées de cristaux de taille uniforme. Conséquence pratique : il y aura intérêt à se placer dans des conditions de réactivité moyenne de façon à ne pas trop dépasser les conditions d'équilibre.

2.3.3. — Influence de certains facteurs

La réaction de phosphatation est sous l'influence d'un très grand nombre de facteurs qui caractérisent soit la solution, soit l'échantillon, soit les conditions expérimentales elles-mêmes. Nous avons utilisé la méthode par rayons X pour distinguer l'influence de certains d'entre eux.

a) *Influence de la température de travail.* — Elle est illustrée par la figure 21 qui représente les variations de la raie (2.4.1.) (1.5.1.) de l'hopéite. On remarque un maximum plus accentué et un poids de couche croissant lorsque la température augmente.

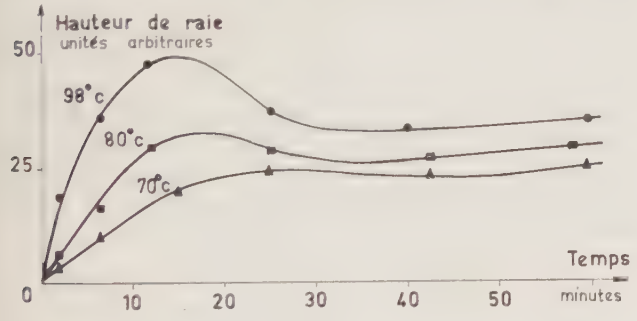


Fig. 21. — Cinétique à diverses températures : raie (2.4.1.) (1.5.1.) d'hopéite.

Une observation simultanée en microscopie optique montre qu'à 70 °C, les cristaux sont plus gros et mieux formés qu'à 98 °C. Dans ce dernier cas, il y a eu une fragmentation importante.

b) *Influence de la préparation de surface.* — Nous avons comparé trois décapages mécaniques : toile 2/0-150 papier émeri 320; papier 600 et le décapage chimique : 2 minutes à 70 °C dans Cl H 23° Baumé dilué de moitié.

Pour le décapage mécanique, nous avons respecté la gradation suivante : 2/0-150; 240; 320; 400; 600.

Les résultats sont illustrés par les figures 22 et 23.

La comparaison des trois décapages mécaniques montrent que plus la surface est polie, plus le poids final de la couche est faible (fig. 22). Par contre, on voit sur la figure 23 que l'orientation est bien meilleure avec le papier émeri le plus fin, ce qui ne peut être le fait que de cristaux d'hopéite de plus grande

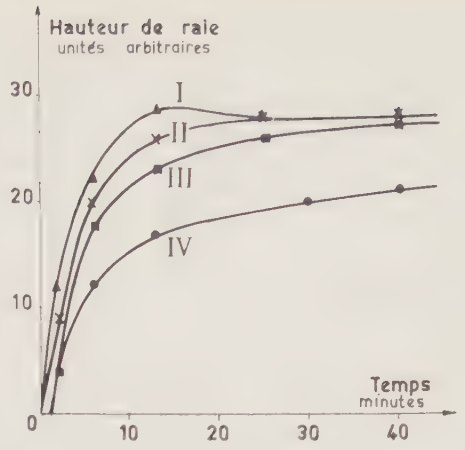


Fig. 22. — Influence de la préparation de surface : raie (0.4.0.) d'hopéite.
I : émeri 2/0-150 II : émeri 320
III : ClH IV : émeri 600

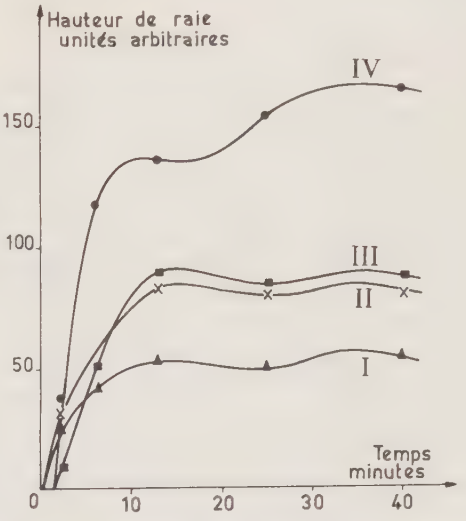


Fig. 23. — Influence de la préparation de surface : raie (2.4.1.) (1.5.1.) d'hopéite.
I : émeri 2/0-150 II : émeri 320
III : ClH IV : émeri 600

taille (domaines cristallins cohérents beaucoup plus grands). Ce point est confirmé par l'observation en microscopie optique.

D'autre part, on voit que la réactivité de la surface décroit avec le polissage. Dans les conditions où nous avons travaillé, on peut observer un maximum pour le décapage 2/0-150; il est presque disparu pour le décapage 320 et il n'existe plus pour le 600.

Pour le décapage acide, l'allure est différente. Ceci s'explique par une très grande hétérogénéité de la taille des cristaux, visible en microscopie optique.

c) *Influence du recuit sous vide.* — Le fer Armco que nous utilisions couramment contient beaucoup d'oxygène qui provient de l'opération de décarburation. Un recuit sous vide (10^{-3} mm Hg; 6 h à 900 °C) doit enlever l'oxygène, mais aussi augmenter la taille

du grain. Par suite, nous pensions obtenir une surface moins réactive par diminution de la surface des joints de grain ou surface anodique. L'expérience prouve qu'il n'en est rien. La surface est plus réactive et on obtient une couche de poids plus important constituée de cristaux plus petits (fig. 24). Il faut conclure que la désoxygénation entraîne dans ce cas une augmentation importante de la réactivité de la surface.

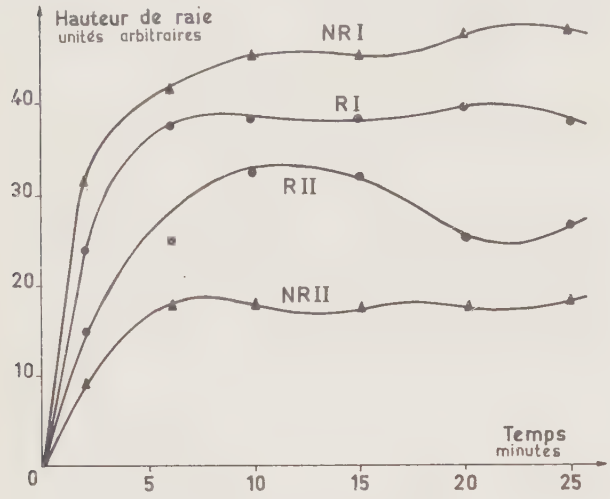


Fig. 24. — Influence du recuit.
R I : échantillon recuit, raie (0.4.0.) d'hopéite.
R II : échantillon recuit, raie (2.4.1.) (1.5.1.) d'hopéite.
NR I : échanitllon non recuit. raie (0.4.0.) d'hopéite.
NR II : échantillon non recuit, raie (2.4.1.) (1.5.1.) d'hopéite.

2.4. — Conclusions de l'étude cinétique

Nous n'avons pu mettre en œuvre la méthode d'observation en continu pour des difficultés pratiques : pouvoir mouillant limité des solutions de phosphatation; intensité des raies de diffraction de l'hopéite trop faible mais dans d'autres cas, cette méthode doit pouvoir être utilisée.

De toute façon, la méthode de cinétique par points, dans la mesure où elle ne modifie pas le processus réactionnel, permet d'obtenir des renseignements intéressants en offrant l'avantage de permettre l'observation du même échantillon tout au long du traitement. Dans le cas de la phosphatation, elle nous a permis de retrouver des allures générales de courbe tout en fournissant des renseignements sur l'orientation des couches et indirectement sur la taille des cristaux et la réactivité des surfaces en traitement. Nous pouvons en déduire que la phosphatation est non seulement une réaction chimique, aspect sous lequel elle est apparue tout au long de la première partie de ce travail, mais qu'elle comporte également une phase physique : la cristallisation. De ceci découle la multiplicité des facteurs susceptibles de modifier le résultat final. De plus, ces essais nous ont montré qu'il était possible de phosphater correctement par ruissellement.

3. — LA DESHYDRATATION

Les opérations industrielles de phosphatation se terminent toujours par des rinçages : eau et solution chromique très diluée (0,5 g de chromate par litre) et un séchage de quelques minutes à une température voisine de 100 °C (conditions variables avec les installations). Dans le cas d'une finition par peinture, les objets revêtus d'une couche de laque sont cuits pendant au moins 30 minutes à 130 °C (jusqu'à 30 minutes à 180 °C). Comment la couche de phosphatation se comporte-t-elle au cours de ces opérations ?

La littérature [32, 33] nous apprend que le rinçage chromique se traduit par une fixation d'ions Cr^{+++} sur la surface métallique et une dissolution partielle du revêtement (qui peut atteindre 30 % du poids de la couche dans certains cas). On admet habituellement que la surface libre de l'objet se recouvre d'une couche mixte d'oxydes de fer et de chrome qui améliore la valeur protectrice du revêtement. Mais, dans le cas du chauffage, les résultats sont divers. Certes, une couche chauffée à l'air se déshydrate mais à partir de quelle température ? à 50 °C : Tylo et Schultz [34]; à 65 °C : Mc Garvey et Chamberlain [13]; à 105 °C : d'après les tables [35]; à 120 °C : Eisler [36]; à 130 °C : Minar [37]. Quel est le composé formé ? le monohydrate [36] ou le dihydrate [34, 37] ? Pour répondre d'une façon plus précise à ces questions, nous avons étudié la déshydratation de l'hopéite, constituant essentiel des couches industrielles.

3.1. — Etude qualitative

L'orthophosphate tétrahydraté a été préparé par neutralisation à la soude jusqu'à pH = 4,0 d'une solution de phosphatation. Il se présente alors sous la forme de paillettes transparentes dont la forme générale est rectangulaire .L'observation en microscopie optique montre qu'en fait ces paillettes sont constituées de lamelles très minces. Cependant, celles-ci se superposent sans modifier le caractère monocristallin de la paillette ainsi que le montre le diagramme de Laue de la figure 27 (pl. IV) (cristal perpendiculaire au faisceau). Après identification des taches par projection gnomonique, on voit sur ce diagramme que le grand axe des faces est parallèle à l'axe $\vec{c}_o$ de la maille et le petit axe parallèle à $\vec{a}_o$.

Lorsqu'on chauffe le tétrahydrate, sur la platine d'un microscope optique, par exemple, on constate que les cristaux s'opacifient et que leur surface se strie parallèlement à l'axe c_o. La diffraction X (Debye-Scherrer) montre l'apparition de la forme dihydratée: $(PO_4)_2\,Zn_3, 2OH_2$. Après 4 heures à 155 °C, les cristaux sont complètement blancs : seul subsiste le dihy-

drate. Un chauffage plus poussé (au moins à 200 °C) fournit la forme anhydre : $(PO_4)_2 Zn_3$ sans apparition de termes intermédiaires. La déshydratation de l'hopéite s'effectue donc en deux étapes avec formation de dihydrate d'abord, de phosphate anhydre ensuite.

Lors de la première transformation, la microscopie optique montre la disparition du caractère monocristallin des paillettes. En effet, lorsque l'on suit l'attaque chimique de tétrahydrate par l'ammoniaque, on constate tout d'abord, en accord avec Wolfe [18], l'apparition de figures de corrosion carrées dont les diagonales sont parallèles aux axes $\vec{a}_o$ et $\vec{c}_o$. Puis, par troncature des sommets situés sur $\vec{a}_o$, ces carrés se transforment en hexagones (fig. 25, pl. IV). C'est alors la dissolution, la matière disparaissant hexagone par hexagone. Pour le dihydrate, le processus est différent. Il n'y a plus de figures de corrosion. L'ammoniaque s'infiltre dans le cristal par les stries et le dissocie en éléments rectangulaires, allongés dans la direction des stries et de dimensions moyennes $10 \times 100\,\mu$ (fig. 26, pl. IV). Le diagramme de Laue d'un tel cristal est en fait un diagramme d'astérismes, preuve d'une déformation importante du monocristal initial (fig. 28, pl. IV). En employant la même technique expérimentale et en remplaçant le rayonnement polychromatique par un rayonnement filtré d'une anticathode de cuivre, on obtient les diagrammes des figures 29 et 30 (pl. IV). Pour le tétrahydrate on y remarque, en plus des taches de Laue dues à la partie du fond continu non filtré, les trois taches (4.3.1.), (3.4.2.) et (6.6.0.) (cette dernière est à peine visible sur le cliché) prévues par la construction géométrique du réseau réciproque. Par contre, le dihydrate fournit un diagramme de fibre d'axe $\vec{c}_o$ dont les taches ont des dimensions importantes. Ce résultat est encore valable avec les radiations de cobalt et de fer. La déshydratation s'est donc accompagnée d'une rotation des cristallites élémentaires autour de l'axe $\vec{c}_o$ du tétrahydrate, chaque cristallite étant lui-même le siège d'un désordre important que mettent en évidence la dimension des taches et l'existence d'astérismes.

L'angle de rotation peut être évalué après détermination des dimensions de la maille du dihydrate, données que la littérature ne fournit pas. Du fait que les axes de symétrie se conservent lors de la déshydratation, on conclut d'abord que le dihydrate a une maille orthorhombique. Des mesures effectuées soit sur des diagrammes de cristal tournant (axes $\vec{a}_o$ et $\vec{c}_o$) soit au diffractomètre (axe $\vec{b}_o$) fournissent les dimensions de cette maille : $a_o = 10{,}47$ Å, $b_o = 15{,}84$ Å, $c_o = 5{,}05$ Å (à $\pm$ 0,004 Å près). De ces valeurs, on déduit finalement que la désorientation est de 7 à 8° de part et d'autre de l'axe de fibre.

La structure fibreuse se conserve malgré un chauffage prolongé de 4 h à 155 °C. Elle est donc un caractère définitif du dihydrate obtenu de cette façon.

La diffusion des rayons X aux petits angles pour le dihydrate ne fournit aucune raie. Les cristallites élémentaires ont donc des dimensions supérieures à 3-400 Å. Comme l'écartement des stries les plus fines, mesuré en microscopie électronique, est de l'ordre du micron, on peut penser que chaque strie est la séparation de deux cristallites.

En résumé, on voit donc que la déshydratation de l'orthophosphate trizincique tétrahydraté en dihydrate provoque une rupture des cristaux d'hopéite en cristallites dont la dimension moyenne est de l'ordre du micron. D'une part, chaque cristallite est le siège d'un désordre important; d'autre part, tous ces cristallites s'assemblent en cristaux de dihydrate, autour d'un axe de fibre commun avec une désorientation de quelques degrés les uns par rapport aux autres.

3.2. — **Etude quantitative**

La réaction de déshydratation s'écrit :

$$(PO_2)_4 Zn_3, 4H_2O \rightleftharpoons (PO_4)_2 Zn_3, 2H_2O + 2H_2O.$$

Cet équilibre est monovariant. Théoriquement, si la pression partielle de vapeur d'eau est fixée, il n'existe qu'une seule température pour laquelle les deux formes coexistent. Pratiquement, si le tétrahydrate est porté à une température θ supérieure à la température d'équilibre θ_E pour pH_2O considérée, il se transformera en dihydrate avec une vitesse constante, fonction de $(\theta - \theta_E)$. En partant de cette idée, on voit qu'on pourra caractériser la réaction de déshydratation, non pas par un seuil de température, difficile à atteindre pratiquement car la vitesse de réaction y est nulle, mais par une courbe de cinétique : vitesse de réaction fonction de la température, valable pour une pression partielle de vapeur d'eau donnée.

Le procédé expérimental est celui de la méthode continue du chapitre précédent. La poudre de tétrahydrate, tassée dans une cupule porte-objet est portée rapidement à la température de travail. Le compteur du diffractomètre étant bloqué sur une raie caractéristique de ce composé, on en suit la disparition par la décroissance de l'intensité de la raie choisie. *La courbe intensité-temps fournie par l'enregistreur représente la marche de la réaction à la pression partielle de vapeur d'eau et à la température de l'expérience,* car nous sommes dans le cas maintenant classique de l'analyse quantitative. En fait, ceci n'est qu'une approximation car en toute rigueur, il faudrait tenir compte de termes correctifs dûs par exemple à la différence des coefficients d'absorption X du tétrahydrate et du dihydrate.

Notre appareillage se composait du diffractomètre C.G.R. stabilisé à $\pm$ 3 % et d'un four spécial mis au point par Ch. Legrand et H. Gervais [38]. Celui-ci est constitué d'une cupule porte-objet, chauffée par une résistance. La température, mesurée par un thermo-

couple, est maintenue constante à ± 1 °C grâce à un pyrectron modulé (C.O.R.E.C.I.).

Le tétrahydrate, préparé comme précédemment, était broyé jusqu'à une dimension moyenne de cristaux de l'ordre du micron. Après le tassement dans la cupule porte-objet, sa densité apparente était de 1,6 (densité réelle = 3,05).

Une courbe intensité-temps, obtenue en suivant l'évolution de la raie à 2,85 Å : (2.4.1.) (1.5.1.) du tétrahydrate à la pression partielle de vapeur d'eau atmosphérique, a été représentée sur la figure 31, ainsi que la courbe de montée en température. Au début du chauffage (II), l'intensité croit, vraisemblablement par réarrangement du réseau cristallin (hypothèse justifiée par l'existence de la raie (1.0.0.) interdite), puis la réaction commence. Après avoir augmenté régulièrement (III), la vitesse (valeur absolue de la pente de la courbe) se stabilise à la température considérée (IV). Mais la vapeur d'eau s'accumulant dans la masse de l'échantillon, la réaction ralentit peu à peu (V). Etant donnée la faible épaisseur de matière qui intervient dans le phénomène de diffraction (en admettant que toute l'énergie absorbée soit diffractée, on trouve que, pour la raie considérée, 90 % de l'énergie diffractée provient d'une couche superficielle d'épaisseur 19 µ), il est légitime de supposer que l'équilibre des pressions partielles de vapeur d'eau est réalisée pendant un temps suffisant pour que la partie de la courbe numérotée IV représente la marche de la réaction à la pression partielle de vapeur d'eau de l'atmosphère ambiante et à la température choisie.

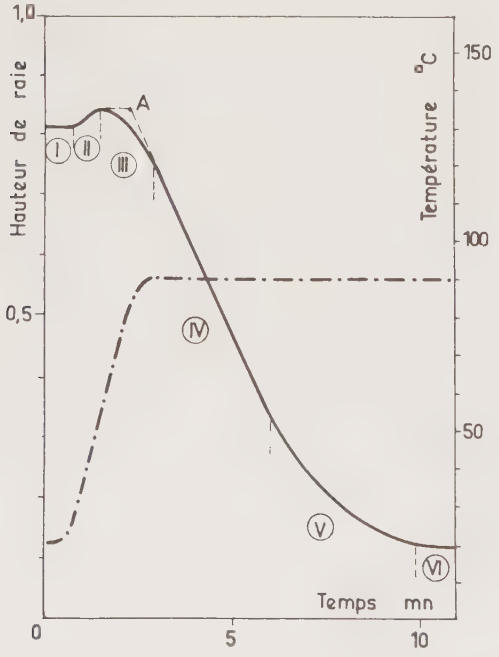


Fig. 31. — Evolution de l'intensité de la raie (2.4.1.) (1.5.1.) du tétrahydrate lors de la déshydratation
En trait plein, hauteur de raie.
En trait interrompu, montée en température de l'échantillon.

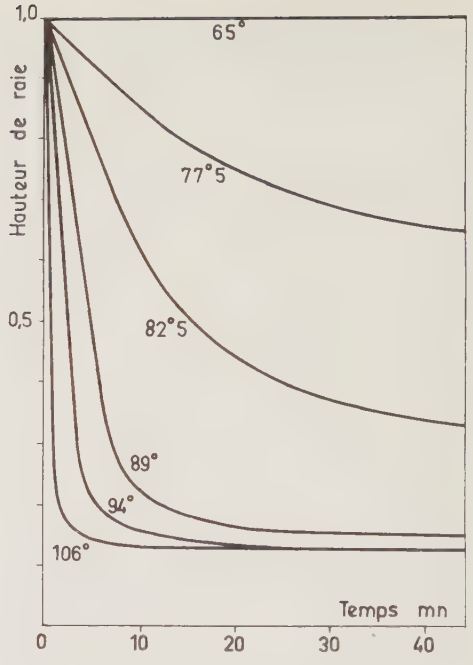


Fig. 32. — Evolution des courbes de cinétique avec la température.

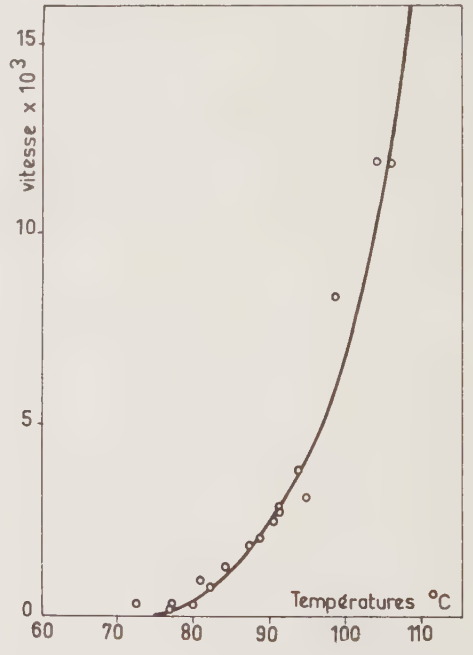


Fig. 33. — Variations de la vitesse de déshydratation en fonction de la température à pH_2O donnée.

Parmi tous nos essais, nous avons retenu les mesures effectuées à des pressions partielles comprises entre 8 et 12 mm de Hg. En transportant l'origine des temps au point A (voir fig. 31) où commence réellement la réaction à la température de travail, on obtient le diagramme de la figure 32 pour diverses températures caractéristiques. Les points de la figure 33 représentent les valeurs expérimentales de cette vi-

tesse en fonction de la température. La courbe en a été déduite par le calcul (approximations successives), en supposant la loi d'Arrhenius valable. Cette dernière prend ici la forme suivante :

$$r = B\, e^{-\frac{A}{T}} - B\, e^{-\frac{A}{T^\circ}}.$$

A et B sont des constantes, T la température en degrés Kelvin et T° la température où la vitesse est nulle. Le terme constant provient de l'existence d'une pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère de travail. Nous sommes parvenus à :

$$v = 2{,}7 \cdot 10^{12} \left(e^{-\frac{12.500}{T}} - e^{-\frac{12{,}500}{348^\circ K}} \right),$$

v considérée par seconde.

On en déduit d'une part que 348 °K, soit 75 °C, est le seuil de déshydratation dans les conditions où nous avons travaillé, d'autre part que la chaleur de réaction vaut 25 kcal — moles^{-1}, car A = Q/R.

Ainsi le tétrahydrate en poudre, avec une densité apparente de 1,6 et une dimension moyenne de cristaux de l'ordre du micron, commence à se déshydrater vers 75 °C à une pression partielle de vapeur d'eau voisine de 10 mm de Hg, et la vitesse de réaction est fortement croissante avec la température. Il suffit de 13 mn à 85 °C, 7 mn à 90 °C, 4 mn à 95 °C, 2,5 mn à 100 °C et 1,5 mn à 105 °C pour le transformer totalement en dihydrate.

Nous avons examiné également le revenu dihydrate en tétrahydrate à la température ambiante. Dans le cas d'un chauffage insuffisant qui laisse subsister de l'hopéite, le revenu est assez rapide (quelques heures). Sa durée est une fonction de divers facteurs dont le degré hygrométrique et surtout du degré de déshydratation atteint et par suite de la quantité de vapeur d'eau résiduelle dans la masse. Dans le cas d'une transformation complète (4 heures à 150 °C) le revenu est très lent. Il subsiste 50 % de dihydrate après 70 heures, 10 % après 240 heures, soit 10 jours.

3.3. — **Conclusions**

3.3.1. — Les auteurs tchèques déjà cités [9] affirmaient que le précipité de mise à température des solutions de phosphatation était constitué d'une solution solide de dihydrate dans le tétrahydrate. Le résultat précédent nous a permis d'infirmer ce point (§ 1.2.2.1.).

3.3.2. — L'utilisation du spectrographe à cylindre tangent de J. J. Trillat nous a permis de vérifier que la déshydratation à l'air des couches de phosphatation était correctement représentée par la courbe de la figure 33, à la condition de tenir compte des facteurs : taille des cristaux, densité apparente. La figure 8 (pl. II) représente une diagramme type, obtenu à 90 °C avec cet appareil. On y remarque les raies d'orientation de l'hopéite qui s'estompent peu à peu alors qu'apparaissent les raies d'orientation du dihydrate.

Si l'on se rappelle qu'au début de ce chapitre, nous avions dit que la durée moyenne du séchage industriel est de quelques minutes à 100 °C, il faut conclure qu'au moins partiellement, la couche de phosphatation est transformée en dihydrate. Ceci est très important car d'une part le revenu s'effectue lentement, d'autre part la rupture des cristaux d'hopéite est chose acquise : les images de diffraction X montrent que le revenu ne resoude pas les cristallites élémentaires. Donc si le temps mort est assez grand entre la phosphatation et l'exécution de la finition, la couche retrouvera sa constitution chimique initiale mais elle aura perdu définitivement une partie de ses qualités mécaniques : compacité, adhérence.

Pratiquement, il y a donc lieu de réduire au minimum la durée de l'opération de séchage et de vérifier la qualité du revêtement obtenu par les méthodes habituelles ou mieux au moyen de la diffraction des rayons X.

3.3.3. — Nous avons mis en œuvre une méthode d'étude en continu de la cinétique d'une réaction, en utilisant la diffraction des rayons X. Les résultats obtenus se rapprochent de ceux d'autres auteurs, ce qui prouve que la méthode est valable.

CONCLUSION

Afin d'étudier la réaction de phosphatation, nous avons eu l'occasion d'utiliser diverses techniques dont la diffraction des rayons X sous plusieurs formes : Debye-Scherrer photographique, Debye-Scherrer avec enregistrement graphique, cristal tournant, Laue; la fluorescence X, la diffraction électronique, la microscopie optique et la microscopie électronique.

D'autre part, nous avons mis en œuvre deux méthodes d'étude de cinétique de réactions : méthode discontinue pour la réaction de phosphatation; méthode continue pour la déshydratation des couches de phosphatation. En outre, cette première étude a nécessité l'exécution d'un appareillage susceptible de réaliser la phosphatation sur le goniomètre du diffractomètre X.

Cet ensemble de moyens nous a permis :

— d'atteindre la composition et les caractéristiques des couches de phosphatation;

— de mettre en évidence la multiplicité des facteurs auxquels la réaction est soumise. Nous avons vu que cette multiplicité est due au fait que le processus de phosphatation est une réaction chimique avec ses deux caractères : dynamique et statique suivie d'une opération physique : la cristallisation;

— de déterminer les conditions exactes de la déshy-

dratation de l'orthophosphate trizincique tétrahydraté en dihydrate ;

— accessoirement, de déterminer la maille du phosphate de zinc dihydraté et d'éclaircir une partie du diagramme d'équilibre : $P_2O_5 — ZnO — FeO — OH_2$.

La conséquence la plus importante est la mise en évidence du caractère commun de tous les procédés de phosphatation qu'ils soient dits passivants ou classiques. La phosphatation est la somme de deux phénomènes :

a) formation d'un film protecteur d'oxyde de fer;

b) formation d'une couche protectrice du film d'oxyde :

— phosphates ferreux dans le cas de la passivation et de la phosphatation ferreuse,

— phosphates ferreux renforcés eux-mêmes par une couche épaisse de phosphate de zinc et de phosphate mixte à cristaux lamellaires dans le cas de la phosphatation zincique.

Par une connaissance plus exacte des phénomènes mis en jeu, nous pensons que ce travail doit aider les spécialistes industriels de la phosphatation dans le choix et le mode d'utilisation des procédés de phosphatation. En particulier, il doit déjà mettre en garde les utilisateurs contre les méfaits d'un séchage trop poussé des objets phosphatés. Enfin, il fournit les éléments de nouvelles méthodes d'étude et surtout de contrôle de ce type de revêtement.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Rayons X du C.N.R.S. à Bellevue. Je suis heureux de remercier Monsieur le Professeur Trillat, membre de l'Institut, directeur de ce laboratoire et je le prie d'accepter l'hommage de ma respectueuse reconnaissance. Je tiens à remercier aussi tout le personnel du laboratoire et plus particulièrement M. Legrand, sous-directeur du laboratoire et Madame Barbezat pour les conseils qu'ils ont bien voulu me donner; MM. H. Gervais et L. Deschamps pour la conception et la réalisation de l'appareillage de cinétique ainsi que Mademoiselle Chaperot pour son aide amicale durant les derniers mois de cette thèse.

Ce travail n'a été possible qu'avec l'aide matérielle de la Société Française Duco. Je prie son Directeur Général, Monsieur Dubien et ses directeurs : Mademoiselle Caillaux et Monsieur Pétry d'accepter l'assurance de ma profonde gratitude.

Je ne saurais oublier l'aide compréhensive qui m'a été fournie par la Société Continentale Parker. Que Monsieur Bary, son directeur général, veuille bien accepter ici mes remerciements.

Je tiens enfin à remercier M. Tyvaert, chef du Service Finition au Centre Technique de la Fonderie, pour les conseils judicieux fournis au début de ce travail.

Bibliographie

[1] Tinsley E. C. — *Metal Finishg, U.S.A.*, 1958, **56**, n°s 4 à 10.

[2] Gilbert L. O. — Accelerators and their Function in Phosphating Solutions, *Amer. Electroplaters Soc., Proc.*, 1957, **44**, 73-8.

[3] Burbank J. B. — *Naval Research Laboratory Report*, C 3481, juin 1949.

[4] Machu W. — *Korrosion u. Metallschutz*, 1941, **17**, 157.

[5] Müller F. et Hasner L. — *Korrosion u. Metallschutz*, 1941, **17**, 229.

[6] Travers M. et Mlle Peron. — *Ann. Chim. Fr.*, 1924, **1**, 298-318.

[7] Salmon J. E. et Terrey H. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 2813-24.

[8] Gilbert L. O. — *Techn. Proc. A.E.S.*, 1956, **43**, 195-208.

[9] Cupr V., Minar S., Kleinchwater V. et Pukryl J. — *Prace Brn. Z. Aklceskosl. Akad. Ved.*, 1957, **29**, 19-39.

[10] Tyvaert P. — Thèse, Paris, 1946.

[11] Eisler S. L. et Chamberlain P. G. — *Metal Finishg, U.S.A.*, 1952, **50**, 113-6.

[12] Durer A., Schmid E. et Von Schweinitz H. D. — *Z. Ver. Dent. Ing.*, 1942, **86**, 15-8.

[13] Mac Garvey J. W. et Chamberlain P. G. — X ray Diffraction Study of Phosphate Coatings on Steel, Rapport n° 1633, U. S. Dept of Commerce Washington D.C., 1957.

[14] Evans. — Introduction to Crystal Chemistry, 1948, p. 171.

[15] Legrand Ch. — *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 1951, **74**, 20-35.

[16] Burbank J. B. — *Naval Research Laboratory*, Report, 3510, juillet 1949.

[17] Remy P. et d'Yvoire F. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 2213-5.

[18] Wolfe C. W. — *Amer. Miner.*, 1938, **23.**

[19] Strunz H. — *Naturwissenschaften*, 1942, **30**, 531.

[20] Structure Reports, vol. 12.

[21] Donovan M., Scott J. W. et Shreir L. L. — *J. Appl. Chem., G. B.*, 1958, **8**, 87-95.

[22] Salmon J. E. et Terrey H. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 2813.

[23] Carter S. R. et Hatshorn N. H. — *J. Chem. Soc.*, 1926, **126**, 363.

[24] Evans U. R. — *Z. Elektrochem.*, 1958, **62**, 619-26.
[25] Abd el Wahed A. M. et Pourbaix M. — Rapport technique n° 19, cebelcor.
[26] Eisler S. L. et Doss J. — *Ind. Finish., G. B.*, 1957, **9**, 1008, 1010, 1012.
[27] Jimeno E. et Arevalo A. — *Corrosion, Fr.*, 1958, **6**, 51-8.
[28] Machu W. — *Arch. f. Metallkunde*, 1949, **6**, 203; *Chem. Fabrik.*, 1940, **13**, 461-70; *Korros u. Metallschutz*, 1941, **17**, 157-74.
[29] Legrand Ch. — *J. Phys. Rad.*, 1947, **8**, 361.
[30] Guinier A. — Théorie et technique de la radiocristallographie, Paris, 1956, Dunod éd., p. 235.
[31] Heal H. T. et Mykura H. — *Metal Treat.*, 1950, **17**, 129.
[32] Eisler S. L. et Doss J. — *Metal Finishg, U.S.A.*, 1952, **50**, 54-9.
[33] Doss J., Mc Henry W. D. et Eisler S. L. — *Org. Finishg, U.S.A.*, 1957, **18**, 4, 5, 6, 8.
[34] Thilo E. et Schulz I. — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1951, **265**, 201-8.
[35] Handbook of Chemistry and Physics, Hodgin.
[36] Eisler S. L., Doss J. et Mc Henry W. D. — *Org. Finishg, U.S.A.*, 1956, **17**, 5-9.
[37] Minar S., d'après Cupr V. [9].
[38] Legrand Ch. et Gervais H. — *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 1959, **82**, XI.
[39] Trillat J.-J. — *Rev. Opt. Théor. Instrum.*, 1956, **35**, 532-8.

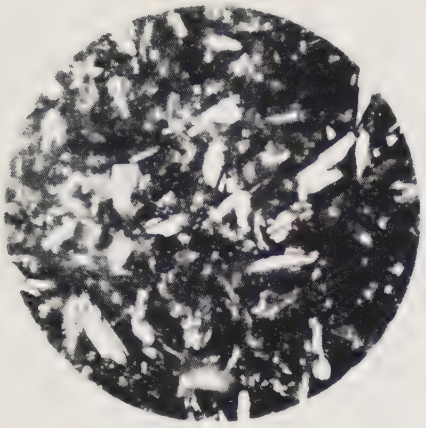


FIG. 1. — Couche de phosphatation zincique non accélérée
G = 100 × 1.

FIG. 2. — Coupe d'une couche de phosphatation non accélérée.
G = 400 × 1.

FIG. 4. — Couche de phosphatation zincique accélérée
G = 500 × 1.

FIG. 5. — Couche de phosphatation zincique non accélérée.
G = 2 000 × 1.

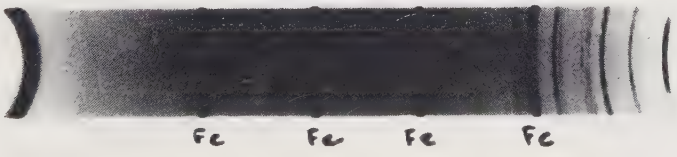


FIG. 6. — Cliché d'émergence rasante d'une couche
de phosphatation.

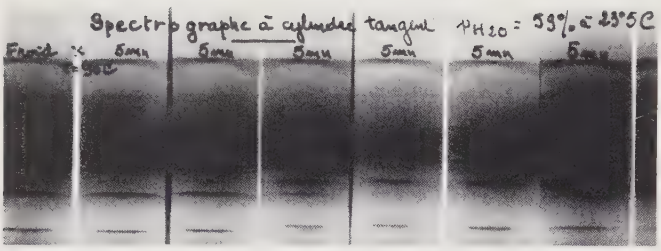


FIG. 8. — Déshydratation d'une couche de phosphatation (spectrographe à cylindre tangent).

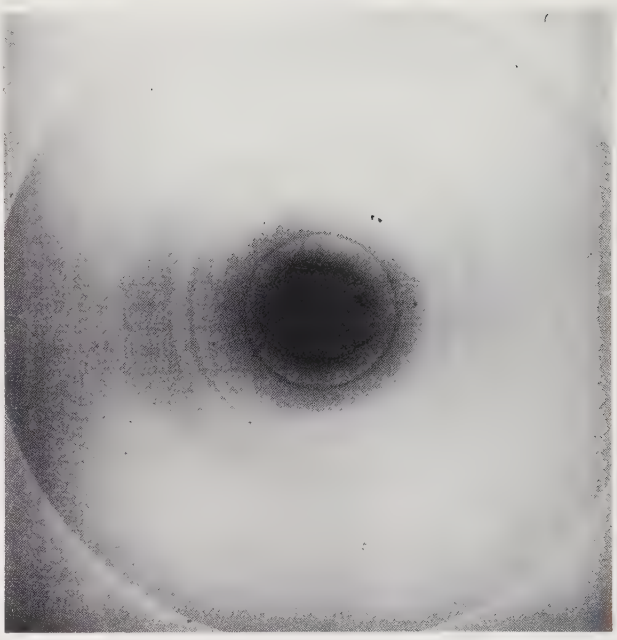


FIG. 10. — Composé inconnu (diffraction électronique normale).

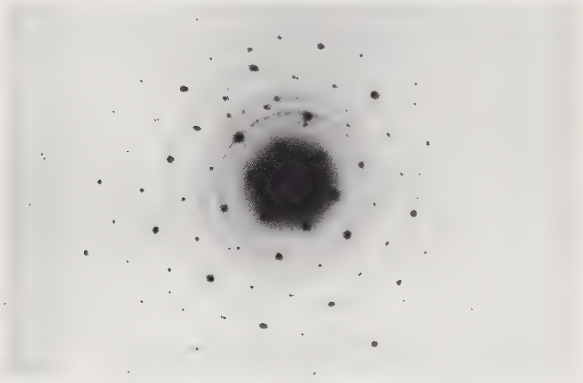


FIG. 11. — Composé inconnu plus oxyde de fer (micro-diffraction).

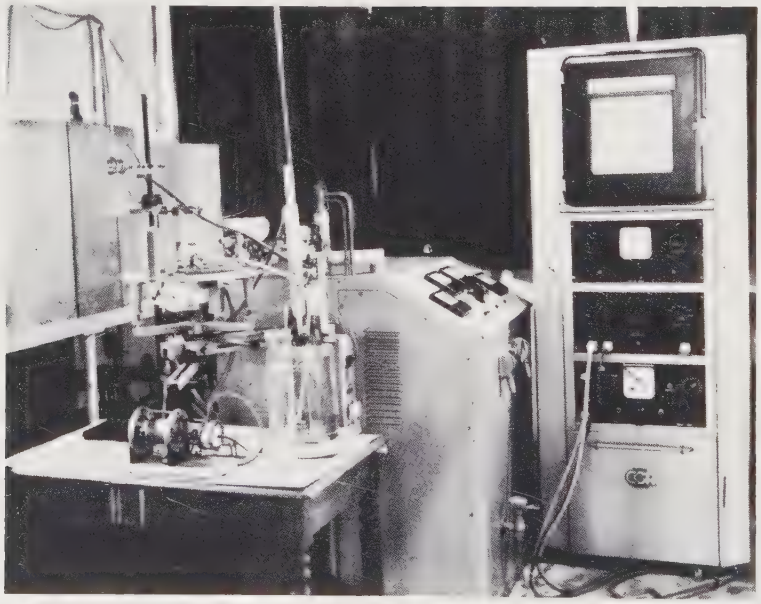


FIG. 16. — Diffractomètre équipé de l'appareillage de circulation thermostatée.

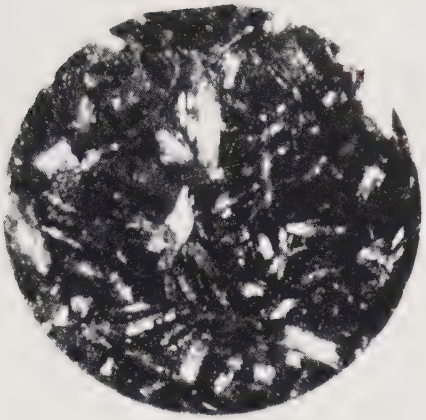


FIG. 19. — Couche de phosphatation obtenue après 10 minutes de traitement.
G = 50 × 1.

FIG. 20. — Couche de phosphatation obtenue après 35 minutes de traitement.
G = 50 × 1.

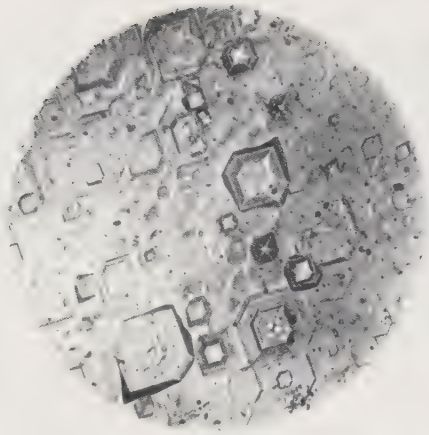


FIG. 25. — Surface de tétrahydrate attaquée par l'ammoniaque. G = 200 × 1.

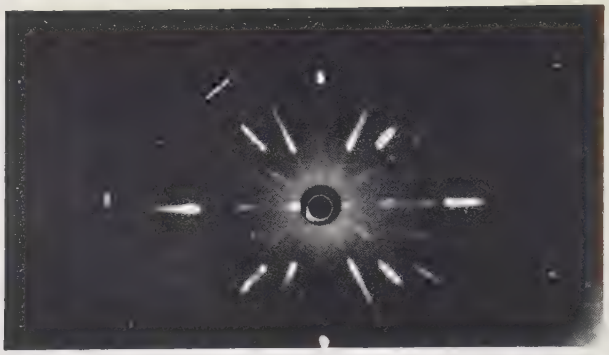


FIG. 28. — Diagramme de Laue d'un cristal de dihydrate.

FIG. 26. — Surface de dihydrate attaquée par l'ammoniaque. G = 200 × 1.

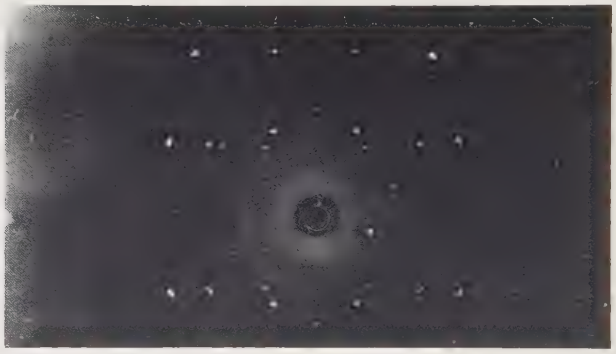


FIG. 29. — Diagramme en rayonnement de Cu filtré d'un cristal de tétrahydrate.

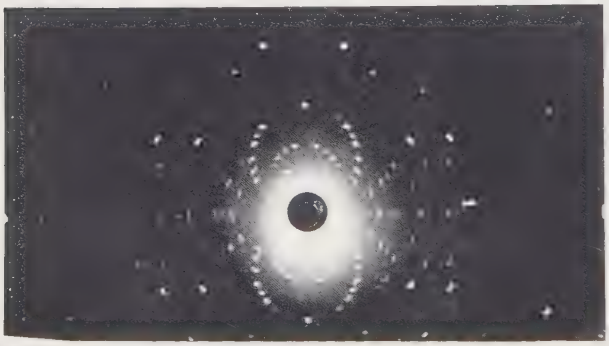


FIG. 27. — Diagramme de Laue d'un cristal de tétrahydrate.

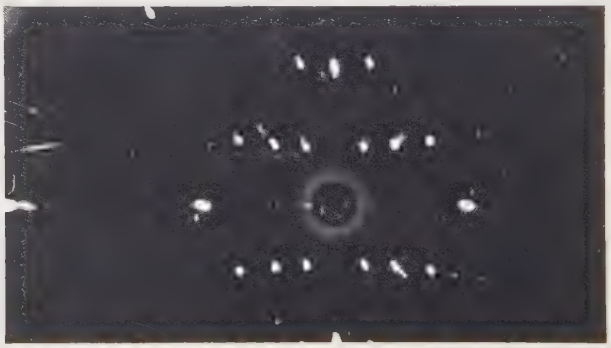


FIG. 30. — Diagramme en rayonnement de Cu filtré d'un cristal de dihydrate.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Mesure de l'adhérence des films de revêtements organiques

Vu et approuvé :
Paris, le 11 *janvier* 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

IMP. LOUIS-JEAN – GAP

Dépôt legal n° 45 – 1962